

明 細 書

金属粒子の固定方法ならびにこれを用いた金属粒子含有基板の製造方法、カーボンナノチューブ含有基板の製造方法、および半導体結晶性ロッド含有基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属粒子の固定方法ならびにこれを用いた金属粒子含有基板の製造方法、カーボンナノチューブ含有基板の製造方法、および半導体結晶性ロッド含有基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、カーボンナノチューブを電子素子に適用する試みが盛んに検討されている。こうした電子素子を作製するには、カーボンナノチューブを基板上に固定することが必要となる。そのような方法として、作製したカーボンナノチューブを基板上に固定する方法と、基板上に触媒となる金属微粒子を付着させ、その金属微粒子からカーボンナノチューブを成長させる方法とがある。

[0003] このうち、後者の方法は、カーボンナノチューブを所望の位置に確実に配置できるという利点がある。このような金属微粒子を付着させる方法を採用した場合、金属微粒子を基板の所望の位置に制御性良く付着させることが求められる。くわえて、カーボンナノチューブの直径が金属微粒子の直径により規定されることから、金属微粒子のサイズを微細化することが重要な技術的課題となる。具体的には、カーボンナノチューブの直径程度の大きさ、つまり0.4nm～数nmのサイズの微粒子作製が必要であり、特に最小1nm以下の微粒子作製技術が求められる。

[0004] 特許文献1には、金属微粒子を基板上にパターニングする方法が記載されている。同文献には、金属触媒イオンを含有する水溶液を、基板上の所定の領域に拡散し、アニール工程を実行することにより、金属触媒イオン含有の水溶液を凝集させ、金属触媒群を形成する技術が記載されている。ところが、この方法では、数nmレベルでの微粒子サイズの制御が困難であった。また、微粒子の付着量の制御も困難であった。

- [0005] また、半導体微細加工技術を用いることで、基板上に金属のドットを作製することができる。ところが、たとえば微細加工法である電子ビームリソグラフィを用いた場合であっても、その加工寸法は最小で10nm程度のドットパターンであった。このため、従来、10nm以下のパターンの作製は困難であった。
- [0006] 一方、10nm以下のサイズの金属微粒子作製方法としては、従来、レーザーアブレーション法や、気相、液相に分散させた原材料物質から金属を析出させる方法などが用いられていた。これらの方法を用いると、粒径が10nm以下の微粒子を容易に得ることができる。ところが、これらの方法では、金属微粒子を基板上的特定の位置に作製することは困難であった。このため、微粒子を作製する工程の他に、微粒子を基板上に配置させる二次的な工程が必要であった。
- [0007] 特許文献1:特開2003-168745号公報
- [0008] 発明の開示
- [0009] このように、基板上的所定の位置に、所定の大きさの金属微粒子を所定の個数配置することは、従来の技術では困難であった。本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、基板上的所定の位置に金属微粒子を付着させる技術を提供することにある。また本発明の別な目的は、金属微粒子を制御性良く基板上に付着させる技術を提供することにある。
- [0010] 本発明によれば、基板上に、樹脂成分および金属含有粒子を含むレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜中の前記樹脂成分を除去するとともに、前記金属含有粒子を構成する金属元素からなる金属粒子を前記基板上に固定させる工程と、を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法が提供される。
- [0011] 本発明では、微細加工が可能なレジスト膜中に、金属含有粒子を添加し、微細パターン形成後に、パターン中に金属粒子を形成させる手順を採っている。その結果、金属の添加量に応じて、微細パターンより大幅に小さい金属粒子を、目的の位置にのみ形成することができる。
- [0012] また、レジスト膜中の樹脂成分を除去するとともに、金属含有粒子を構成する金属元素からなる金属粒子を基板上に固定させる。このため、樹脂成分を除去しつつ、金属粒子をレジスト膜中で移動させ、基板上に確実に固定することができる。したがっ

て、基板上の所定の位置に金属粒子を微細粒子として固定することができる。また、樹脂成分を除去することにより、金属粒子の表面を露出させることができる。

- [0013] このように、本発明によれば、金属粒子を、容易に微細領域に配置すると同時に、従来の微細加工技術の最小加工寸法以下のサイズに加工することができる。なお、本発明において、レジスト膜中の金属元素の濃度を調節することにより、基板上に固定される金属粒子の粒子径または個数を制御することができる。
- [0014] 本発明において、金属含有粒子は、金属の粒子および金属化合物を含む。また、金属の粒子の表面に界面活性剤等の表面層が付着していてもよい。
- [0015] 本発明によれば、基板上に、有機金属分子を含む有機分子ガス雰囲気中で、荷電粒子ビームを照射し、該荷電粒子ビームが照射される領域に、金属成分を含む有機分子ガスの分解生成物を堆積させ、前記金属成分を含むパターンを形成する工程と、前記パターン中の有機成分を除去するとともに、前記金属成分からなる金属粒子を前記基板上に固定させる工程と、を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法が提供される。
- [0016] 本発明の固定方法では、基板上の所望の領域に荷電粒子ビームを照射することにより、所望の領域にのみ金属成分を含むパターンを形成することができる。このため、基板上の所望の領域に確実に金属成分を堆積させることができる。また、本発明の固定方法では、金属粒子を基板上に固定させる工程を含むため、所望の領域に確実に当該金属成分の微粒子を配置することができる。
- [0017] 本発明において、荷電粒子として、たとえば電子またはイオンなどを用いることができる。こうすることにより、確実にパターンを形成することができる。また、本発明において、パターン中の金属元素の濃度を調節することにより、基板上に固定される金属粒子の粒子径または個数を制御することができる。
- [0018] 本発明の金属粒子の固定方法において、前記金属含有粒子が金属化合物であってもよい。こうすることにより、レジスト膜中の金属含有粒子の分散性を向上させることができる。よって、金属粒子の粒子径を小さくすることができる。
- [0019] 本発明の金属粒子の固定方法において、レジスト膜を形成する前記工程の後、前記樹脂成分の除去および前記金属粒子の固定を行う工程の前に、前記レジスト膜を

不活性ガス雰囲気中または真空中で300℃以上1200℃以下に加熱する工程をさらに含んでもよい。

[0020] また、本発明の金属粒子の固定方法において、金属成分を含むパターンを形成する前記工程の後、金属粒子を基板上に固定させる前記工程の前に、前記パターンを不活性ガス雰囲気中または真空中で300℃以上1200℃以下に加熱する工程をさらに含んでもよい。

[0021] こうすることにより、金属含有粒子同士を凝集させることができる。よって、加熱温度または加熱時間に応じて、基板上に固定させる金属粒子の粒子径または粒子数を制御することができる。加熱温度は、基板の損傷、基板材料と金属の反応、基板材料への金属の拡散を抑制したい場合は、450℃以下とすることが好ましい。

[0022] 本発明の金属粒子の固定方法において、前記樹脂成分の除去および前記金属粒子の固定を行う工程は、前記レジスト膜をプラズマ雰囲気に曝す工程を含んでもよい。

[0023] また、本発明の金属微粒子の固定方法において、パターン中の有機成分を除去するとともに金属粒子の固定を行う前記工程は、前記パターンをプラズマ雰囲気に曝す工程を含んでもよい。

[0024] こうすることにより、レジスト膜中の樹脂成分を基板表面から確実に除去することができる。また、この工程で、金属粒子をレジスト膜中またはパターン中で基板表面に向かって移動させることができる。このため、金属粒子を確実に基板表面に固定化することができる。また、金属粒子の表面を確実に露出させることができる。炭素樹脂を効率的に除去し、かつ、金属を除去しないためには酸素プラズマ雰囲気に曝すことが好ましい。

[0025] 本発明の金属粒子の固定方法において、前記樹脂成分の除去および前記金属粒子の固定を行う工程は、酸素雰囲気中で300℃以上1200℃以下に加熱する工程を含んでもよい。

[0026] また、本発明の金属粒子の固定方法において、パターン中の有機成分を除去するとともに金属粒子の固定を行う前記工程は、前記パターンを酸素雰囲気中で300℃以上1200℃以下に加熱する工程を含んでもよい。

- [0027] こうすることにより、レジスト膜中の樹脂成分を確実に燃焼させ、基板表面から除去することができる。また、この工程で、金属粒子をレジスト膜中またはパターン中で基板表面に向かって移動させることができる。このため、金属粒子を確実に基板表面に固定化することができる。また、金属粒子の表面を確実に露出させることができる。なお、本発明において、加熱温度または加熱時間を調節することにより、基板表面に固定される金属粒子の大きさまたは個数を制御することができる。
- [0028] 本発明の金属粒子の固定方法において、前記レジスト膜がネガ形レジスト膜であってもよい。こうすることにより、露光に伴ってレジスト膜中の樹脂成分の分子量を増加させることができる。このため、金属含有粒子同士を凝集させる工程におけるレジスト膜の変質や焼失を抑制することができる。よって、金属粒子を基板上の所望の位置にさらに確実に固定することができる。
- [0029] 本発明の金属粒子の固定方法において、前記レジスト膜を、前記金属粒子を固定させようとする領域を覆うように形成し、前記レジスト膜中の前記金属含有粒子を凝集させて、前記領域に前記金属粒子を固定させてもよい。
- [0030] また、本発明の金属粒子の固定方法において、前記パターンを、前記金属粒子を固定させようとする領域を覆うように形成し、前記パターン中の前記金属含有粒子を凝集させて、前記領域に前記金属粒子を固定させてもよい。
- [0031] こうすることにより、基板上の所望の領域に、所望の粒子径になるよう金属粒子を凝集させ、所望の個数の金属粒子を所望の領域上に確実に固定することができる。なお、本発明において、基板上に固定される1個の金属粒子の粒子径は、レジスト膜またはパターン中の金属元素の濃度を調節することにより制御することができる。また、レジスト膜またはパターンを加熱する工程を含む場合には、加熱温度または加熱時間を調節することによっても金属粒子の粒子径を制御することができる。
- [0032] 本発明の金属粒子の固定方法において、レジストパターンを形成する前記工程は、前記レジスト膜をリソグラフィによりパターンニングする工程を含んでもよい。こうすることにより、さらに安定的にレジストパターンを形成することができる。
- [0033] 本発明の金属粒子の固定方法において、前記金属粒子を固定させた後、さらに、前記金属粒子に接して電極を設ける工程を含むようにしてもよい。具体的には、金属

粒子が設けられた領域に開口部を設けたマスクを形成した状態で金属膜を成膜する等の方法が挙げられる。従来技術においては、カーボンナノチューブを確実に電極と接するように配置することが困難であり、この点が重要な技術的課題となっていた。上記構成によれば、カーボンナノチューブを確実に電極と接触させることができる。

- [0034] 本発明の金属粒子の固定方法において、前記基板は表面の露出する電極を含み、金属粒子を前記基板上に固定させる工程は、前記電極の表面に前記金属粒子を固定させる工程を含んでもよい。こうすることにより、電極表面に金属粒子を好適に固定することができる。また、固定された金属粒子からカーボンナノチューブ等を成長させることにより、カーボンナノチューブ等をセルフアラインに形成し、電極間を接合することができる。本発明において、前記電極は金属とすることができる。こうすれば、さらに確実に金属粒子を電極の表面に固定することができる。
- [0035] 本発明の金属粒子の固定方法において、電極の表面に金属粒子を固定させる前記工程は、前記レジスト膜中の金属含有粒子を凝集させて、前記電極の表面に前記金属粒子を固定させてもよい。
- [0036] また、本発明の金属粒子の固定方法において、電極の表面に金属粒子を固定させる前記工程は、前記パターン中の金属成分を凝集させて、前記電極の表面に前記金属粒子を固定させる工程を含んでもよい。
- [0037] こうすることにより、電極に所望の粒子径の金属粒子を所望の数になるよう凝集させ、確実に固定させることができる。
- [0038] 本発明の金属粒子の固定方法において、1個の前記金属粒子を固定することができる。こうすることにより、基板上の所望の領域において金属粒子を凝集させて、1個の粒子として確実に固定することができる。なお、本発明において、基板上に固定される1個の金属粒子の粒子径は、レジスト膜またはパターン中の金属成分の濃度を調節することにより制御することができる。また、レジスト膜またはパターンを加熱する工程を含む場合には、加熱温度または加熱時間を調節することによっても金属粒子の粒子径を制御することができる。
- [0039] 本発明の金属粒子の固定方法において、レジスト膜を形成する前記工程の前に、前記基板上に拡散防止膜を形成する工程を含み、金属粒子を前記基板上に固定さ

せる前記工程は、前記拡散防止膜上に前記金属粒子を固定する工程を含んでもよい。こうすることにより、金属含有粒子中に含まれる金属元素が基板中に拡散するのを抑制することができる。また、拡散防止膜を介して基板上に金属粒子をさらに確実に固定化することができる。

- [0040] 本発明によれば、前記金属粒子の固定方法を含むことを特徴とする金属粒子含有基板の製造方法が提供される。
- [0041] 本発明に係る製造方法によれば、金属粒子を微細粒子の状態で基板表面に固定させることができる。また、レジストパターンまたはパターンが形成される領域にのみ形成される。このため、所望の位置に所望の数または大きさの金属粒子が固定された金属粒子含有基板を安定的に製造することができる。
- [0042] 本発明の金属粒子含有基板の製造方法において、前記金属粒子の平均粒子径を0.1nm以上10nm以下とすることができる。こうすることにより、微細構造を有する素子にも好適に用いることができる。
- [0043] 本発明の製造方法により得られる金属粒子含有基板は、カーボンナノチューブの成長や半導体結晶ロッド成長のための触媒として用いることができる。また、エッチング用のマスク、単電子トランジスタの電子リザーバ、量子光学素子のドットなどに用いることができる。また、ガラス等の透明基板を用いることにより、ディスプレイ用途にも適用することができる。
- [0044] また、本発明によれば、基板上に複数の電極が設けられ、前記各電極にそれぞれ規定された数の触媒金属粒子が付着しており、該触媒金属粒子の平均粒子径が0.1nm以上10nm以下であることを特徴とする触媒付着基板が提供される。
- [0045] 本発明によれば、表面にカーボンナノチューブを含む基板の製造方法であって、基板上に金属粒子を固定する工程と、前記金属粒子を触媒として気相成長法によりカーボンナノチューブを成長させる工程と、を含み、前記金属粒子の固定方法により、前記金属粒子を固定する工程を実施することを特徴とするカーボンナノチューブ含有基板の製造方法が提供される。
- [0046] 本発明の製造方法は、上述した金属粒子の固定化方法を含む。このため、カーボンナノチューブを成長させるための金属触媒を、微粒子として基板上の所望の位置

に固定することができる。このため、カーボンナノチューブを基板上の所望の位置から成長させることができる。よって、カーボンナノチューブを表面に含有する基板を安定的に製造することができる。

- [0047] 本発明によれば、表面にカーボンナノチューブを含む基板の製造方法であって、基板上に金属粒子を固定する工程と、前記金属粒子を覆うようにアモルファス炭素樹脂を配置する工程と、前記アモルファス炭素樹脂が配置された前記基板を加熱し、前記アモルファス炭素樹脂中で前記金属粒子を移動させ、前記金属粒子が移動した軌跡となる領域にカーボンナノチューブを成長させる工程と、を含み、前記金属粒子の固定方法により、前記金属粒子を固定する工程を実施することを特徴とするカーボンナノチューブ含有基板の製造方法が提供される。
- [0048] 本発明の製造方法では、上述した金属粒子の固定化方法を含む。また、金属粒子を覆うようにアモルファス炭素樹脂を配置する工程を含む。このため、基板を加熱することにより、金属粒子をアモルファス炭素樹脂中で移動させることができる。よって、金属粒子を触媒として、その軌跡に沿ってアモルファス炭素樹脂中にカーボンナノチューブを成長させることができる。金属粒子は基板上の所望の位置に配置することができるため、この方法を用いることにより、基板上の所望の位置にカーボンナノチューブを成長させることができる。
- [0049] 本発明によれば、表面に半導体結晶性ロッドを含む基板の製造方法であって、基板上に金属粒子を固定する工程と、前記金属粒子を触媒として気相成長法により半導体の結晶性ロッドを成長させる工程と、を含み、前記金属粒子の固定方法により、前記金属粒子を固定する工程を実施することを特徴とする半導体結晶性ロッド含有基板の製造方法が提供される。
- [0050] 本発明の製造方法は、上述した金属粒子の固定化方法を含む。このため、半導体の結晶性ロッドを成長させるための金属触媒を、微粒子として基板上の所望の位置に固定することができる。このため、半導体の結晶性ロッドを基板上の所望の位置から成長させることができる。よって、半導体の結晶性ロッドを表面に含有する基板を安定的に製造することができる。
- [0051] 本発明の半導体結晶性ロッド含有基板の製造方法において、前記金属粒子がAu

粒子であってもよい。こうすることにより、半導体の結晶性ロッドをさらに確実に成長させることができる。また、本発明の半導体結晶性ロッド含有基板の製造方法において、前記半導体がSi、Ge、GaAs、GaP、InAs、またはInPのいずれかであってもよい。

[0052] なお、これらの各構成の任意の組み合わせや、本発明の表現を方法、装置などの間で変換したものもまた本発明の態様として有効である。

[0053] 以上説明したように、本発明によれば、従来リソグラフィ手法では作製不可能であった微小な金属微粒子を作製することができる。また、本発明によれば、作製した金属微粒子を目的の位置にのみ容易に配置することができる。

図面の簡単な説明

[0054] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0055] [図1]実施の形態に係る金属微粒子付着基板の構成を模式的に示す断面図である。

[図2]実施の形態に係る金属微粒子付着基板の作製方法を説明するための断面図である。

[図3]実施の形態に係る金属微粒子付着基板の作製方法を説明するための断面図である。

[図4]実施の形態に係る金属微粒子付着基板の作製方法を説明するための断面図である。

[図5]図1の金属微粒子を触媒にしたカーボンナノチューブの作製例を模式的に示す断面図である。

[図6]実施の形態に係る金属微粒子付着基板の作製方法を説明するための断面図である。

[図7]本実施形態に係る金属微粒子付着基板の製造方法を説明するための断面図である。

[図8]実施の形態に係る金属微粒子付着基板の作製方法を説明するための断面図である。

[図9]図8の堆積物中の金属微粒子を基点としてカーボンナノチューブを成長させた

様子を模式的に示す断面図である。

[図10]実施の形態に係るトランジスタの構成を示す上面図である。

[図11]実施の形態に係る金属微粒子付着基板の作製方法を説明するための断面図である。

[図12]実施の形態に係るトランジスタの製造方法を説明するための断面図である。

[図13]実施形態に係る金属微粒子付着基板の構成を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0056] 以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、共通する構成要素には同一の符号を付し、以下の説明において詳細な説明を適宜省略する。

[0057] (第一の実施形態)

本実施形態は、基板の表面に金属微粒子が付着した金属微粒子付着基板に関する。図1は、本実施形態に係る金属微粒子付着基板の構成を模式的に示す断面図である。

[0058] 図1の金属微粒子付着基板は、基板101と、基板101表面に付着した金属微粒子106とを含む。基板101の材料に特に制限はなく、シリコン等、目的に応じて種々の材料を選択することができる。また、金属微粒子106の材料も、目的に応じて種々の金属または合金を選択することができる。金属微粒子106の材料として、使用しうる金属元素として、たとえば以下のものが挙げられる。

[0059] Y等の3族元素；

Ti、Hf等の4族元素；

Nb、Ta等の5族元素；

Cr、Mo、W等の6族元素；

Mn等の7族元素；

Fe等の8族元素；

Co、Rh等の9族元素；

Ni、Pd、Ptの10族元素；

Cu、Ag、Au等の11族元素；

Al、In等の13族元素、

Ge等の14族元素;および

La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、もしくはLu等のランタノイド元素。

[0060] 図1の金属微粒子付着基板は、次のようにして作製することができる。以下、図2から図4を参照して説明する。まず、基板101の表面に、金属微粒子106を固定させようとする領域を覆うようにレジスト膜102を形成する(図2)。

[0061] レジスト膜102の形成は、レジスト組成物を基板101表面にスピコートなどの方法で塗布することにより行うことができる。レジスト組成物の構成は種々のものを採用し得る。たとえば化学増幅型のレジストとすることができ、この場合、レジスト組成物は、金属微粒子106を構成する金属成分と、ベース樹脂と、露光により酸を発生する酸発生剤と、有機溶媒とを含む構成とする。

[0062] レジスト組成物は、たとえば電子線リソグラフィ用のネガ型レジストが好ましく用いられる。具体的には、カリックス[n]アレン、p-メチル-メチルアセトキシカリックス[n]アレン、p-クロロメチル-メチルアセトキシカリックス[n]アレン(以上において、いずれも $4 \leq n \leq 8$ である。)等のカリックスアレン系レジスト;
ポリスチレン系レジスト;
シルセスキオキサン系レジスト;などが利用できる。また、たとえばNEBレジスト(住友化学工業社製)等の化学増幅型のネガ型レジストを用いてもよい。

[0063] ネガ形のレジストを用いることにより、後述するベース樹脂のクロスリンクにより精製する架橋物の分子量を十分に大きくすることができる。また、架橋物の加熱耐性を充分確保することができる。よって、後述する金属微粒子106の凝集過程において、架橋物の変質等を抑制し、精度よく目的の領域に金属微粒子106を固定させることが可能となる。

[0064] また、ポジ型のレジストを用いる場合、たとえば、ZEP(日本ゼオン社製)レジスト、ポリメチルメタクリレート(PMMA)等が利用できる。

[0065] また、金属成分は、金属微粒子として分散させることができる。また、溶媒に可溶な金属化合物としてレジスト組成物に分散させることが好ましい。こうすれば、金属成分をレジスト組成物中に均一に分散させることができる。また、レジスト材料の溶媒に若

干量でも可溶な形態の金属化合物を利用するとよい。このような金属化合物として、たとえばメタロセン、金属アセテート、金属アセチルアセトナート、金属フタロシアニンなどを用いることができる。たとえば、基板101上にFeの微粒子を付着させたい場合、フェロセン、Feアセテート、Feアセチルアセトナート、Feフタロシアニン等のFe化合物を用いることができる。

- [0066] 以下、金属化合物をレジスト組成物中に分散させる場合について説明する。なお、金属微粒子をレジスト組成物中に分散させる場合については、第六の実施形態において説明する。基板101上にレジスト膜102を形成した後、基板101上のレジスト膜102をリソグラフィによりパターニングする。図3は、ネガ型のレジストに対して電子ビーム露光を行った際に得られるレジストパターン103を模式的に示す断面図である。
- [0067] 露光により、レジスト組成物中に含まれるベース樹脂にクロスリンクが起こり、分子量は元の数倍から無限大程度まで大きくなる。金属成分は、そのベース樹脂のマトリックスに、一様に分散し埋め込まれた状態で存在している。現像を行うと、未露光部分のベース樹脂、金属化合物は、溶媒中に溶け出すことによって基板101から除去される。一方、露光した部分については、ベース樹脂は分子量の増大によって溶解速度が遅くなり、基板101上に残る。レジスト樹脂中に埋め込まれた金属成分も同様に残る。
- [0068] 以上の手順で、露光を行った基板上の特定の領域にのみ、容易に金属成分を含んだレジストをパターニングすることができる。この手法は、パターニングに用いるレジスト材料と同じ溶媒に可溶または分散可能なすべての有機金属種について適用することができる。
- [0069] また金属成分を含んだレジスト膜102またはレジストパターン103に対し、添加した金属成分に含まれる金属の用途に応じて金属化合物を凝集させるプロセスや、ベース樹脂を除去するプロセスを行ってもよい。
- [0070] 金属化合物として存在する金属成分の凝集は、加熱処理によって制御することが可能である。レジストパターン103中の金属成分の凝集は、金属種、金属成分の濃度、レジスト材料の組成、平均分子量、形状などの状態にも依存するが、およそ300℃程度から始まる。このため、レジスト膜102を形成した後、樹脂成分の除去および

金属微粒子106の固定を行う前に、レジストパターン103が形成された基板101を、たとえば300℃以上の温度で加熱することができる。300℃以上で加熱することにより、金属成分を確実に凝集させ、微粒子104を得ることができる。また、基板101を、たとえば1200℃以下、好ましくは700℃以下で加熱することができる。こうすることにより、金属と炭素との固溶を抑制することができる。このため、金属と炭素材料とを排他的に凝集させることができる。その結果、レジストパターン103に金属原子同士が凝集してできた微粒子104と、金属成分をほとんど含まない樹脂化した領域105が現れる(図4)。

- [0071] なお、図4中の微粒子104は、図1において前述した金属微粒子106に対応する金属の微粒子である。
- [0072] 微粒子104のサイズは、レジスト組成物中の金属元素の濃度、熱処理温度、熱処理時間で制御することが可能である。より小さい粒子サイズを得るためには、金属元素の濃度を薄くし、かつレジストパターン103を小さくすることが好ましい。
- [0073] たとえば、レジスト組成物に添加する金属元素の添加濃度を、レジスト溶剤中に含まれる実質のレジスト材料に対する重量に対し、容易に1000分の1以下程度まで制御することが可能である。ここで、たとえば、レジスト溶剤中に含まれる実質のレジスト材料に対する重量に対して1000分の1の金属元素を添加する場合、およそ10nm径×10nm厚のレジストのドットパターンを作製し、真空中、600℃程度で、1時間程度保持すれば、レジストパターン中に1nm四方以下のサイズの金属微粒子が唯一形成される。
- [0074] また、処理温度が低く、もしくは処理時間を短くすることによっても、より小さいサイズの粒子を得ることができる。逆に、処理温度が高く、もしくは処理時間を長くすると、粒子サイズは大きくなる。処理温度をさらに高くすると、金属元素の拡散と蒸発などにより、粒子サイズは小さくなる。
- [0075] 加熱処理のプロセスでは、処理を行う雰囲気も重要である。通常レジスト材料は、炭化水素を主成分とするので、酸素雰囲気中で加熱処理を行うと、焼失してしまう。従って、レジスト材料の焼失を防ぐためには、不活性ガス雰囲気や、真空中で加熱処理することが必要である。一般的に、ネガレジストのパターンは、 10^{-4} Pa以下の真空

度で800℃の加熱処理を施しても、パターン形状を保持する。一方、意図的に雰囲気中に酸素を導入してレジストパターン103中の樹脂を除去することが可能である。

- [0076] 熱処理の結果形成した微粒子104は、基板101表面に露出して存在する場合もあるが、多くの場合、レジストパターン103中にその一部が埋設されている。本実施形態では、この状態からレジストパターン103中の樹脂を除去する。この過程で、レジストパターン103中の樹脂が除去されるに従って、微粒子104が基板101の表面に向かって移動する。このため、樹脂を除去しながら、基板101の表面に微粒子104を金属微粒子106として付着させることができる。こうして、金属微粒子付着基板が得られる(図1)。
- [0077] 樹脂の除去は、炭化水素系樹脂をベース樹脂とするレジストの場合、等方的、もしくは配向性を持った酸素プラズマに暴露したり、酸素雰囲気中でたとえば300℃以上1200℃以下、さらに具体的には400℃以上1000℃以下の温度で加熱処理することにより可能となる。これらの方法を用いることにより、金属微粒子106の金属元素量にはほとんど影響を与えることなく、炭素樹脂の一部、もしくはすべてを除去することができる。また、 N_2 プラズマや、アンモニアプラズマ等、酸素を含まないプラズマによってもレジストを除去することができる。この場合、バイアスを印加することが好ましい。こうすることにより、金属微粒子106の表面が酸化されない状態で樹脂を除去することができる。
- [0078] また、レジストパターン103中の樹脂を除去することにより、金属微粒子106を基板101の表面に露出した状態で付着させることができる。このため、金属微粒子106を触媒等としてさらに効率的に利用することができる。また、金属微粒子106のサイズや位置を、基板101上で固定する効果を有する。
- [0079] 本実施形態においては、樹脂成分および金属含有粒子を含むレジスト膜102を形成する工程と、レジスト膜102中の樹脂成分を除去するとともに、金属含有粒子を構成する金属元素からなる金属微粒子106を基板101上に固定させる工程と、を用いて金属微粒子付着基板が作製される。このため、基板101上の所定の位置に1nm四方以下のサイズの一つの金属微粒子を確実に固定化することができる。
- [0080] こうして得られた金属微粒子付着基板は、たとえば、カーボンナノチューブを基板1

01上に成長させるための触媒として用いることができる。また、半導体結晶ロッド成長の触媒として用いることもできる。また、エッチング用のマスク、単電子トランジスタの電子リザーバ、量子光学素子のドットなどに用いることができる。なお、カーボンナノチューブを基板101の表面に成長させた構造体については、第四および第五の実施形態で説明をする。また、半導体結晶ロッドを成長させた構造体については、第八の実施形態で説明をする。

[0081] (第二の実施形態)

本実施形態は、図1に示した金属微粒子付着基板の別の作製方法に関する。

[0082] 第一の実施形態に記載の金属微粒子付着基板を製造する際には、一層のレジスト膜102を形成したが、レジスト膜102を二層としてもよい。図6は、二層のレジスト膜が形成された構成を模式的に示す断面図である。図6では、基板101上に第一の膜108および第二の膜109とがこの順に形成されている。

[0083] まず、基板101上に第一の膜108を形成する。第一の膜108は、金属化合物を含まないレジスト膜である。第一の膜108は、レジスト組成物を塗布し、加熱乾燥させることにより得られる。

[0084] 続いて、所望の金属化合物を分散または溶解した溶媒を、第一の膜108上にスピコートし、第二の膜109を成膜する。

[0085] ここで、第一の膜108を形成するためのレジスト組成物中に含まれるベース樹脂は、たとえば第一の実施形態に記載の材料とすることができる。また、第二の膜109中に含まれる溶媒は、第一の膜108に対して貧溶媒であることが好ましい。たとえば、第二の膜109中に金属化合物としてフェロセンを含有する場合、アセトンやアルコール等を用いることができる。これらの溶媒に、フェロセンをたとえば1重量%程度溶解させ、適当量を基板101上にスピコートすることにより、第一の膜108上にフェロセンの薄膜を作製することができる。

[0086] また、第二の膜109は、金属化合物を含むレジスト組成物としてもよい。たとえば、第一の実施形態に示したレジスト組成物の膜とすることができる。こうすることにより、金属化合物の塗布量を精度よく調節することができる。また、現像時に現像液中に金属化合物が溶解するのを抑制することができる。この場合、第一の膜108と第二の膜

109に含まれるベース樹脂等の材料を、金属成分をのぞき同一とすることが好ましい。

[0087] レジスト膜を露光し、未露光部を現像液中に溶解し、除去する際には、基板101の表面状態や、用いる金属化合物の極性、分子量などの特性によっては、基板101に固着する不溶部分が残渣として発生する可能性がある。本実施形態では、基板101上に、金属成分を含まない第一の膜108が形成され、第一の膜108上に金属成分を含む第二の膜109が形成される。このため、金属化合物と基板101が直接接触しない構成となっている。よって、未露光部における残渣の発生をより一層確実に抑制することができる。

[0088] このようにして作製した二層レジストを有する基板101に対して、第一の実施形態に記載の方法を用いてレジストのパターニング以後の処理を行うことで、金属微粒子106を所望の領域にさらに精度よく配置することができる。

[0089] (第三の実施形態)

本実施形態は、金属微粒子付着基板の別の製造方法に関する。

[0090] 図13は、本実施形態に係る金属微粒子付着基板の構成を模式的に示す断面図である。図13に示した金属微粒子付着基板の基本構成は図1に示した金属微粒子付着基板と同様であるが、基板101上に接して機能性薄膜130が設けられ、機能性薄膜130上に金属微粒子106が固定されている点が異なる。

[0091] 機能性薄膜130は、金属微粒子106中の金属元素が基板101中に拡散するのを防止する拡散防止膜である。また、金属微粒子106の表面拡散を防止し、基板101上に確実に固定化する膜である。

[0092] 機能性薄膜130は、たとえば融点が2000℃以上の高融点金属またはその合金の膜とすることができる。高融点金属として、たとえば、Ta、W、Mo、Re、Os、Ru、Irなどを用いることができる。

[0093] また、機能性薄膜130は、たとえば4族、5族、6族、13族、または14族等の金属元素を含むセラミックの膜とすることができる。セラミック膜は、たとえばAl、W、Mo、Ta、Ti、Si、Zr、Hfからなる群から選択される一または二以上の金属の酸化膜、窒化膜、または酸窒化膜とすることができる。酸化膜として、たとえば、 SiO_2 が挙げられる。窒

化膜として、たとえばSiNやTaN等が挙げられる。また、酸窒化膜として、たとえばSiON膜が挙げられる。

- [0094] 機能性薄膜130の厚さは、たとえば0.1nm以上5nm以下とすることができる。こうすることにより、基板101の表面の化学状態や構造状態を確実に変化させるとともに、金属微粒子106を基板101上に確実に固定することができる。また、機能性薄膜130の厚さは、基板101の表面の化学状態や構造状態を変化させるために必要最小限の厚さを選ぶことができる、従って、機能性薄膜130の厚さをたとえば1nm以下とすることもできる。1nm以下の厚さにおいても、充分機能することができる。
- [0095] 図11は、図13に示した金属微粒子付着基板の製造方法を説明する断面図である。図11に示したように、まず、基板101上に、機能性薄膜130およびレジスト膜131をこの順に成膜する。
- [0096] 機能性薄膜130は、加熱蒸着法や、スパッタ蒸着法などにより作製することができる。また、機能性薄膜130をセラミック膜とする場合、金属を蒸着後、基板101の表面もしくは全体を酸化または窒化させることによって作製することができる。
- [0097] レジスト膜131は、たとえば第一の実施形態で説明したレジスト膜102とすることができる。また、第二の実施形態に記載の第一の膜108および第二の膜109の積層膜としてもよい。レジスト膜131の作製には、たとえば第一または第二の実施形態において説明した方法を用いる。
- [0098] 本実施形態においては、基板101上に機能性薄膜130上に金属微粒子106が固定される。機能性薄膜130を設けることにより、金属微粒子付着基板の作製プロセスにおいて、基板101への金属元素の拡散を抑制することができる。その結果、金属微粒子作製工程を通して、金属元素量の制御をより厳密に行うことが可能となる。また、金属微粒子付着基板を電子デバイスなどへ応用する場合、基板101中へ拡散した金属元素を介して基板へ漏れる電流を抑制することができる。
- [0099] さらに、機能性薄膜130が存在することによって、金属微粒子作製工程やその後の応用工程、特に加熱を行う工程で、金属微粒子106を基板101上に確実に固定することができる。一般に、金属微粒子106はサイズ効果により融点が低くなる。このため、金属微粒子106はバルクの融点以下で溶融して基板101上を動きやすくなる。

本実施形態では、機能性薄膜130の材料を選択することにより、機能性薄膜130の表面材料と、金属微粒子106の材料との濡れ性を良くしたり、逆に悪くしたりする調節が可能となる。このため、基板101上での固定の強さを最適化することができる。

[0100] また、機能性薄膜130を設けることによって、表面の物理的な構造を変化させ、基板上での固定化強度を最適にすることができる。特に膜厚が5nm以下の場合、機能性薄膜130は表面に微細な凹凸のある構造を形成することができる。この微細構造によって、金属微粒子106の固定の度合いを強くすることができる。このため、より高温においても基板101上の所定の一点に金属微粒子106を確実に保持させることができる。

[0101] 本実施形態に係る金属微粒子付着基板は、たとえば後述するカーボンナノチューブ含有基板を作製する際に、カーボンナノチューブの触媒が付着した基板として好適に用いることができる。また、後述する半導体結晶ロッドを成長させる際に、半導体結晶ロッドの触媒が付着した基板として用いることもできる。また、エッチング用のマスク、単電子トランジスタの電子リザーバ、量子光学素子のドットなどに用いることができる。

[0102] (第四の実施形態)

本実施形態は、第一〜第三の実施形態または後述する実施形態に記載の金属微粒子付着基板を用いたカーボンナノチューブ含有基板に関する。図5は、本実施形態のカーボンナノチューブ含有基板を模式的に示す図である。図5では、基板101上に付着した金属微粒子106を基点として、基板101の表面に沿ってカーボンナノチューブ107が形成されている。金属微粒子106は、カーボンナノチューブ107成長の触媒である。

[0103] 図5の構造体は、以下のようにして作製することができる。まず、第一〜第三の実施形態または後述する実施形態に記載の方法を利用して、金属微粒子付着基板を作製する。以下、第一の実施形態に記載の金属微粒子付着基板(図1〜図4)の場合を例に説明する。この場合、上述した方法で、基板101上に微粒子104を含むレジストパターン103を作製する(図4)。

[0104] 基板101に用いる材料として、カーボンナノチューブ107の成長を行う温度で、化

学組成、形状、形態が変化せず、かつカーボンナノチューブ107を成長させる触媒活性を有しないものを用いることが好ましい。このような材料として、具体的には、Si、酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、炭化シリコン、酸化アルミニウム、高融点金属、遷移金属化合物などを用いることができる。また、基板101は、表面に酸化膜が形成されたシリコン基板としてもよい。

- [0105] レジスト膜102の形成に用いるレジスト組成物は、カーボンナノチューブ107を成長させる触媒活性を有する金属成分を含む。レジストは、たとえば第一の実施形態に記載のレジストとすることができる。このうち、電子線リソグラフィ用のネガ型レジストが好ましい。たとえば、カリックスアレン系レジスト、ポリスチレン系レジスト、ポリメタクリレート系レジスト、シルセスキオキサン系レジストなどが利用できる。
- [0106] カーボンナノチューブ107を成長させる触媒活性を有する金属としては、たとえば鉄、ニッケル、コバルトなどが挙げられる。これらの触媒金属をレジスト膜中に分散させるためには、たとえばレジスト材料の溶媒に若干量でも可溶な形態の金属化合物を利用するとよい。上記のいずれの元素も、メタロセン、フタロシアニン化合物として安定に存在でき、クロロベンゼン、アニソール、乳酸エチル、エーテル類等のレジスト溶剤、その他、ケトン類、アルコール類などの有機溶媒に可溶である。
- [0107] ここで、金属微粒子106をカーボンナノチューブ107の成長用の触媒として用いるためには、金属微粒子106の表面が露出している必要がある。このため、微粒子触媒の活性をより高めるためには、表面を覆う触媒活性のない物質を除去することが効果的である。触媒活性のない物質とは、レジストパターン103中のベース樹脂等の成分である。
- [0108] たとえば、カーボンナノチューブ107の気相成長においては、一般的に800℃程度まで基板101を加熱するため、それ以下の温度で処理を行った金属微粒子106に関しては、より凝集が進むなどの変化がおきてしまう。しかし、レジストパターン103中の樹脂を除去し、触媒となる金属微粒子106のみが基板101上に孤立して存在するようにすれば、加熱による金属微粒子106の形状の変化を最小限に抑制することができる。また、カーボンナノチューブ107の気相成長を行う温度よりも高い温度での熱処理を予め施すことにより、カーボンナノチューブ107の成長工程における意図的な

い金属微粒子106の形状変化を抑制することができる。

[0109] 金属微粒子106の表面を清浄化する方法としては、たとえば第一の実施形態に記載のプラズマ処理または加熱処理が挙げられる。

[0110] 金属微粒子付着基板(図1)が得られたら、気相成長によりカーボンナノチューブ107を成長させる。カーボンナノチューブ107の気相成長は、たとえば熱分解メタンガスフロー中で、600℃以上800℃以下の温度で行うことができる。また、たとえばエタノール、メタノールなどのアルコール類や、アセチレンガスなどを用いて、同様の温度において成長させることも可能である。さらに、原料ガスの希釈のために、原料ガスにアルゴンガス、窒素ガスなどの不活性ガスを混合してもよい。また、触媒金属を還元させるため、原料ガスに水素ガス、水蒸気を混合してもよい。また、不要なアモルファス炭素の除去のために、原料ガスに酸素ガスまたは水蒸気を混合してもよい。原料ガスにこれらのガスを混合することにより、カーボンナノチューブの成長を促進することが可能である。

[0111] カーボンナノチューブ107は、金属微粒子106を基点として、たとえば基板101の表面に沿って成長する(図5)。また、多層または単層カーボンナノチューブを成長させることができる。得られるカーボンナノチューブの外径は、金属微粒子106の粒子径に略等しい。このため、基板101上に固定する金属微粒子106の大きさを制御することにより、カーボンナノチューブの直径を簡便かつ安定的に制御することができる。また、金属微粒子の径をおよそ2nm以下とすることで、効率良く単層カーボンナノチューブを得ることができる。

[0112] (第五の実施形態)

本実施形態は、カーボンナノチューブ含有基板の別の作り方に関する。

[0113] 第一〜第三の実施形態または後述する実施形態に記載の金属微粒子付着基板の製造過程で作製されるレジストパターン103には、図4を用いて前述したように、微粒子104が存在する。この微粒子104は加熱状態において、アモルファスカーボンのマトリックスの中を熱的励起によって動き回る。その過程で、微粒子104はその触媒効果によって、その軌跡となる領域にチューブ状もしくはシート状のグラファイト相を形成する。

- [0114] その結果、加熱処理が進行するに従って、もともとアモルファス状態であったレジストパターン103は、概ねグラファイト相に変態する。この効果を利用することによって、基板上にグラファイトパターンを形成することが可能である。上記の効果をもたらす金属元素として、たとえばカーボンナノチューブの成長の触媒となる元素が挙げられる。具体的には、たとえば、Fe、Ni、Co等がある。
- [0115] グラファイトパターンの形成に用いる金属微粒子付着基板は、第一―第三の実施形態または後述する実施形態に記載の金属微粒子付着基板の方法により、たとえば図1に示した金属微粒子106を作製することによって得られる。
- [0116] また、金属薄膜をリフトオフもしくはミリングなどでパターニングし加熱処理する方法や、金属含有粒子を含む溶剤を塗布する方法などの方法によって、ランダムかつ複数存在する微粒子を作製してもよい。この場合、微粒子を作製した後に、金属含有粒子を含まない通常のレジストを用いてレジストパターンを形成し、加熱処理することにより、同様のグラファイトパターンを形成することが可能である。
- [0117] 加熱前のレジストパターン103は低い熱伝導性および電気伝導性を持つ炭素樹脂であるが、加熱により、電気伝導性、熱伝導性に優れたグラファイト相が形成される。こうすることにより、得られたグラファイトパターンを、たとえば高性能の配線材料や廃熱材料として使用できる。
- [0118] 基板101の表面に形成されたグラファイトパターンを配線材料として使用する場合、レジスト材料中にFeなどの触媒金属を、化合物もしくは、微粒子の状態で分散させる。そして、スピコートなどにより基板101上にレジスト材料を塗布し、レジスト膜102を形成する(図2)。さらに、配線を形成したい領域に、電子ビーム露光、光学露光などによって、レジストパターン103を形成する(図3)。そして、たとえば第一の実施形態に記載の熱処理方法によって、触媒金属によるグラファイト化効果が生じる程度に加熱処理することによって、レジストパターン103全体をグラファイト化することが可能である。
- [0119] ここで、加熱温度は、金属元素の種類やレジストパターン103中の樹脂の種類に応じて適宜選択することができる。具体的には、たとえば500℃以上とすることができる。また、700℃以上800℃以下とすることが好ましい。こうすることにより、微粒子104(

図4)を確実に移動させることができる。

- [0120] また、鉄、ニッケル、コバルトなどの触媒金属同士を混合したり、前記触媒性金属と固溶する性質を持つ異種金属を混合することにより、加熱温度を低く抑えることができる。たとえば、加熱温度を450℃以下に低下させることができる。これにより、既存のシリコンデバイス作製プロセス条件に適合することができる。
- [0121] また、グラファイトパターンを熱伝導膜として使用する場合も、同様にレジスト材料に触媒となる金属の微粒子もしくは化合物を混合し、スピコートなどにより基板101上に膜を形成し、加熱処理を行うことでグラファイト化することができる。加熱中に分解または蒸発を生じる可能性を有するレジスト組成物を用いる場合には、電子線露光や光学露光などによってベース樹脂にクロスリンクを形成するか、分子量の大きいベース樹脂を含むレジスト組成物を選ぶとよい。
- [0122] また、図1に示した金属微粒子106を第一〜第三の実施形態または後述する実施形態に記載の金属微粒子付着基板作製の方法で作製するか、またはランダムかつ複数の微粒子を上述した方法で作製し、この金属微粒子を覆うようにアモルファス炭化樹脂を配置してもよい。たとえば、金属微粒子上に、金属含有粒子を含まない通常のレジストを用いて、たとえば幅、高さとも20nm以下のライン状のパターンを作製してもよい。そして、パターンの形成された基板を加熱し、レジスト中で金属の微粒子を移動させることによって、金属粒子が移動した軌跡となる領域にライン状の長いグラファイトチューブを基板上の所定の位置に配置することができる。このグラファイトチューブは、たとえば、電子デバイスや、センサーの作製に適用することができる。
- [0123] また、加熱処理によってグラファイト化されずに残ったアモルファスカーボン、アモルファスカーボンがグラファイトよりも酸化しやすいことを利用して、酸素プラズマや、高温の酸素に暴露することによって除去することができる。
- [0124] (第六の実施形態)
- 本実施形態は、金属微粒子付着基板の別の製造方法に関する。以上の実施形態においては、レジスト膜102中に金属化合物として分散させたが、本実施形態では、金属微粒子を直接レジスト組成物中に分散させる。図7は、本実施形態に係る金属微粒子付着基板の製造方法を説明するための断面図である。

- [0125] まず、基板113上に、金属微粒子111を分散させたレジスト膜112を作製する(図7A)。基板113の材料に特に制限はなく、たとえば以上の実施形態で示した材料を用いることができる。また、金属微粒子111として、液相法や気相法などで予め調製した金属微粒子を用いる。
- [0126] レジスト膜112の形成は、たとえば、レジスト組成物中に直接、金属微粒子111の粉体や、分散液を添加しておき、これを基板113上にスピコート等の方法で塗布することにより行うことができる。この場合、金属微粒子111同士の固着を防止するため、表面に界面活性剤等の有機分子膜を有する微粒子を用いることが好ましい。こうすることにより、金属微粒子111の分散安定性を向上させることができる。
- [0127] レジスト膜112は、また、第二の実施形態において説明した二層レジストとしてもよい。その場合、基板101表面に金属微粒子111を含まないレジスト膜を成膜し、その膜上に、金属微粒子の分散液をスピコートなどにより塗布することによっても形成することができる。この場合、現像時の微粒子の脱離などを防ぐため、必要に応じて、レジストのキャップ膜を形成したり、レジスト材料のガラス転移温度以上に加熱して微粒子を膜中に埋め込むなどの処理を行うと効果的である。この方法は、水性溶媒に分散している金属微粒子111を使用する場合に適している。
- [0128] また、第三の実施形態において前述したように、基板101上に機能性薄膜130を設け機能性薄膜130上に本実施形態に係るレジスト膜112としてレジスト膜131を設けてもよい(図13)。
- [0129] 次に、目的の領域114に、電子、光子、原子(イオン)などの粒子線115を照射する(図7B)。その後、レジスト膜112の現像および乾燥を行う。こうして、金属微粒子111が分散したレジストパターンが得られる。図7Cは、レジスト材料にネガ型を用いた場合のレジストパターン116を示す図である。図7Dは、レジスト材料にポジ型を用いた場合のレジストパターン117を示す図である。ポジ型を用いた場合、粒子線115を照射した領域114以外の領域に、レジストパターン117が形成される。
- [0130] さらに、第一の実施形態に記載した方法を用いて、酸素プラズマ処理や酸素雰囲気化で高温アニールすることで、レジストパターン116中またはレジストパターン117中の樹脂や、金属微粒子111表面の有機分子膜部分を除去することができる。こうして

、金属微粒子111上の所定の位置に、金属微粒子118を付着させることができる(図7E、図7F)。

[0131] 本実施形態の金属微粒子付着基板は、以上の実施形態と同様に、カーボンナノチューブの成長または半導体結晶ロッド成長の触媒として用いることができる。たとえば、本実施形態の金属微粒子付着基板を第四または第五の実施形態に記載のカーボンナノチューブ含有基板の作製に利用することができる。また、半導体結晶ロッド含有基板については第八の実施形態で説明する。また、エッチング用のマスク、単電子トランジスタの電子リザーバ、量子光学素子のドットなどに用いることができる。

[0132] (第七の実施形態)

本実施形態では、基板上への金属粒子のパターニングを、集束イオンビーム(FIB)を用いた気相堆積法(CVD)により行う。この手法は、原料となる物質をガス状にして基板表面に吹きつけ、同時にイオンビームを照射することで、主に基板表面に付着した原料物質を分解し、局所的に堆積させる方法である。以下、金属粒子がカーボンナノチューブ成長用触媒である場合を例に説明する。

[0133] 堆積物にカーボンナノチューブ気相成長用の触媒金属を導入するには、種々の金属化合物を原料ガスに混入すればよい。原料ガスは、有機金属分子を含む有機分子ガスとすることができる。FIB-CVDの原料に適した物質は、室温では固体で、かつ、100℃程度に加熱することで 10^{-5} Pa以上の蒸気圧を有するものである。これは、ガス化が可能でかつ固体表面への吸着係数の高い物質が、FIB-CVDに適しているためである。具体的には、Fe、Ni、Coを含むメタロセン化合物、カルボニル化合物などの、比較的低分子量の有機金属化合物がよい。

[0134] 以下、鉄メタロセンであるフェロセンを使用金属化合物として用いる場合を例に、この方法を、図8および図9を参照して説明する。まず、集束イオンビーム121を照射できる真空装置中の試料ホルダに基板120を配置する。基板120の材料として、以上の実施形態で基板101として用いられる材料と同様の材料を用いることができる。たとえば、カーボンナノチューブの成長に用いる場合、酸化膜付きSi基板とすることができる。

[0135] 固体フェロセンを65℃に加熱し、気化したガスをノズル122を通して直接基板120

表面に吹きつけ、30keV加速のGa⁺集束イオンビーム121を同じ領域に照射する。フェロセンガスの真空装置中での分圧は、およそ 10^{-3} Paである。また、照射するイオン電流量は、0.1–100pAが適当である。たとえば、1pAのイオンビームを、フェロセンガス雰囲気中の基板上に30秒間照射すると、径100nm、高さ1.5 μ mの柱状の堆積物123が形成される。堆積物123は金属微粒子124を固定させようとする領域を覆うように形成される。

- [0136] 堆積物123はフェロセンの分解生成物であり、アモルファス状炭素中に鉄原子がほぼ一様に分散する構造を持つ。鉄の含有量は組成比で10%程度である。鉄原子は、微粒子などは作っていないことが重要な特徴であり、その結果、熱的刺激による微粒子形成を制御することができる。
- [0137] また、鉄含有量の制御には、フェナントレン、ピレン等の金属を含まない芳香族炭化水素分子を別の原料貯めを用意し、触媒元素含有原料と同時供給もしくは切り替えて供給することで、堆積物123中の金属含有量を制御できる。
- [0138] FIB-CVDにより作製した堆積物123中の鉄原子は、第一の実施形態と同様に、たとえば不活性ガス雰囲気中または真空中で300℃以上1200℃以下に加熱する熱処理によって凝集させることができる。フェロセン原料から作製した構造物については、600℃で熱処理することで約10nm程度の鉄微粒子が析出し、処理温度を上げるにしたがって、粒子サイズが大きくなる。また、酸素プラズマ処理などによる炭素部分除去プロセスを行ってもよい。また、パターンを酸素雰囲気中で300℃以上1200℃以下に加熱して、堆積物123中の有機成分を除去するとともに、金属微粒子124を基板120上の所定の位置に固定することができる。
- [0139] また、FIB-CVDにより作製した堆積物123は、イオン源であるGaが構造物中に混入するが、Gaは真空中で熱処理すると、400℃程度から表面に析出を始め、500℃以上600℃以下の温度で一時間程熱処理を行うとほとんどが蒸発してしまう。これにより、Gaの除去が可能である。
- [0140] 本実施形態の金属微粒子付着基板は、以上の実施形態と同様に、カーボンナノチューブの成長または半導体結晶ロッド成長の触媒として用いることができる。たとえば、本実施形態の金属微粒子付着基板を第四または第五の実施形態に記載のカーボ

ンナノチューブ含有基板の作製に利用することができる。また、半導体結晶ロッド含有基板については第八の実施形態で説明する。また、エッチング用のマスク、単電子トランジスタの電子リザーバ、量子光学素子のドットなどに用いることができる。

- [0141] たとえば、図9は、堆積物123を加熱して凝集させた金属微粒子124を基点としてカーボンナノチューブ125を成長させた様子を模式的に示す断面図である。図9では、堆積物123中の炭素成分は除去せずに、カーボンナノチューブ125を成長させた様子を示しているが、堆積物123中の炭素成分を除去することにより、金属微粒子124が基板120の表面に向かって移動し、最終的に基板120の表面に固定付着させることができる。この後、カーボンナノチューブ125を成長させることもできる。

- [0142] (第八の実施形態)

本実施形態は、以上の実施形態により得られる金属微粒子付着基板を用いた半導体の結晶性ロッドの成長方法に関する。

- [0143] 半導体エピタキシャル成長法の一つに、基板上に配置した数nm〜数100nm程度の粒子径を持つAu微粒子を触媒として用いて、その粒子径に応じた直径を持つ結晶性ロッドを成長させる方法がある。この方法では、Au微粒子のサイズと配置の制御性が重要である。本実施形態では、以上の実施形態に記載の方法を用いて、基板上にAu微粒子を付着させる。このAu微粒子を触媒として用い、気相成長法により半導体の結晶性ロッドを成長させることにより、SiやInPなどの半導体の結晶性ロッドを作製するものである。

- [0144] シリコン酸化物基板に、たとえばモノクロロベンゼン溶媒の1重量%メチルアセトキシカリックスアレンと0.5重量%の金カルボニル、もしくはジメチル金アセトナートなどの有機溶媒に可溶な金化合物を溶解した溶剤を適量滴下し、3000回転/分にてスピコートを行う。その後、乾燥室素雰囲気下で120℃に加熱、一時間保持して、溶媒の乾燥を行う。

- [0145] 得られたレジスト付き基板に、電子ビーム露光装置にて適正量(たとえば10mC/cm²以上100mC/cm²以下)の電子線照射を行う。その後、基板をキシレンに30秒間浸漬することで現像する。これを乾燥すれば、任意のレジストパターンが得られる。たとえばレジストとしてカリックスアレンを用いる場合、ネガタイプレジストであるので、

電子線照射を行った部分に、金を含んだレジストパターンが形成される。よってこの場合、Au微粒子を配置したい部分にのみ、電子線照射を行えばよい。

- [0146] 次に、基板をたとえば真空度 10^{-4} Pa以下の雰囲気下に保ちながら、 300°C ～ 600°C 程度の温度で5分～1時間程度の時間加熱処理する。加熱処理により、レジストパターン中にAu微粒子が凝集する。生成するAu微粒子のサイズと数量は、レジストパターン中の金濃度と、パターンのサイズ、加熱処理温度に依存する。加熱処理温度が十分に高い場合、金濃度を薄くするか、パターンをサイズの小さいドットなどにするこで、1つのレジストパターンあたり一つの微粒子を作製することが可能である。一方、濃度を濃くするか、パターンを大きくすると、パターンあたり複数の微粒子が生成する。
- [0147] 次に、レジストパターン中の炭素樹脂部分を除去するため、酸素プラズマ処理や、酸素雰囲気アニールを行う。これにより、金表面の触媒活性を阻害する物質を確実に除去することができる。上記処理により、炭素樹脂部分は酸化され、気相に脱離するので、Au微粒子の部分のみを基板上に残存させることができる。
- [0148] 本発明者が検討した結果、露光量 $80\text{mC}/\text{cm}^2$ の電子ビームを照射して作製した、パターンサイズ $80\times 80\text{nm}^2$ 、高さ 40nm のAu含有レジストパターンから、平均 20nm 径の金微粒子を作製することができた。
- [0149] このAu微粒子付き基板を、 1Torr 以下に真空引きしたガラス管中で 500°C 程度の温度に加熱し、ヘリウムで10%に希釈した熱分解シランガスフローによるシリコンロッド成長を行う。本発明者が検討した結果、以上の方法により、Au微粒子を触媒にして、ほぼ触媒と同サイズのロッド結晶が成長することが確認された。
- [0150] また、結晶性シリコンロッドの長さは成長時間、成長温度、または供給ガス流量を調節することにより制御することができた。
- [0151] また、化合物半導体成長のための原料ガスには、三属源として、トリメチルガリウム、トリメチルインジウム、五属源としてアルシンやフォスフィンが使用できる。これらのガスの組み合わせで、GaAs、GaP、InAs、InPなどの結晶成長が可能である。また、これらの半導体の固体原料から、水素などのガスフローを介して、原料供給することもできる。

[0152] (第九の実施形態)

本実施形態は、以上の実施形態により得られる半導体結晶性ロッド含有基板をトランジスタに適用したものである。図12Aー図12Dは、本実施形態に係るトランジスタの作製プロセスを説明する断面図である。

[0153] 図12Aは絶縁性基板150上の所望の位置に、第一ー第三、第六または第八の実施形態に記載の方法で直径約20nmの金微粒子151を作製し、さらに第八の実施形態に記載の方法で結晶性シリコンロッド152を作製したものである。さらに、結晶性シリコンロッド152の表面には、表面酸化膜である酸化膜153が設けられている。酸化膜153は、たとえば350℃程度の低温で、酸素、水蒸気、オゾン、または酸素プラズマなどの酸素含有ガスを用いて結晶性シリコンロッド152の表面を酸化することにより形成される。

[0154] なお、触媒である金微粒子151を起点として結晶性シリコンロッドを成長させる場合、結晶性シリコンロッドを一定の方向に整列させるために、成長中もしくは成長後に、機械的な押し倒す力や、流体の流れによる圧力、静電気力、または光圧等を結晶性シリコンロッドに与えることができる。

[0155] 次に、CVD法により絶縁性基板150の表面全面に高濃度ポリシリコン膜を形成し、レジストパターニングとドライエッチングなどを含むリソグラフィ工程によって図12Bに示したゲート電極154を形成する。さらに、ソース/ドレイン形成のための同様のリソグラフィ工程によって、シリコン窒化膜マスクとしてシリコン窒化膜155を形成し、露出部分の酸化膜153を除去する。シリコン窒化膜155をマスクにして、たとえばイオン注入法や熱拡散法によってソースドレイン領域156を形成する。

[0156] その後、ソースドレイン領域156を形成するため、シリコン窒化膜155を除去し、再度、シリコン窒化膜157を、シリコン窒化膜155と同様の方法で作製する。シリコン窒化膜157をマスクにして、露出部分の酸化膜153を除去し、ソースドレイン領域156よりも低濃度で、注入深さの浅いソースドレイン領域158を形成する(図12C)。

[0157] 最後に図12Dに示すように、ソースドレイン領域156を覆うように電極159を作製することによって、本実施形態のトランジスタを作製することができる。

[0158] 以上の方法によれば、トランジスタのソースドレイン間を半導体結晶性ロッドにより確

実に接続させることができる。このため、製造安定性に優れたトランジスタを高い歩留まりで安定的に得ることができる。

[0159] (第十の実施形態)

本実施形態は、以上の実施形態に記載の方法により得られるカーボンナノチューブ含有基板をトランジスタに適用したものである。

[0160] 図10は、本実施形態に係るトランジスタを示す上面図である。この配置では、ソース電極230の周辺にソース電極230と離間してソース電極230の外周を覆うようにドレイン電極231が形成されている。ソース電極230とドレイン電極231との間にはゲート金属膜220が形成されている。カーボンナノチューブ205はソース電極230およびドレイン電極231の両方に接続するように形成されている。

[0161] このカーボンナノチューブ205は触媒担体膜204上の金属微粒子203を起点として基板面内水平方向に成長したものである。この配置をとった場合、カーボンナノチューブ205が如何なる方向に成長した場合にもソース電極230とドレイン電極231の電氣的接続を実現することができる。ここで、ソース電極230とドレイン電極231との間の距離を、カーボンナノチューブ205の成長条件を考慮して適宜設定することにより、より一層カーボンナノチューブ205による電氣的接続を確実なものとすることができる。

[0162] 図10のトランジスタにおいて、ソース電極230およびドレイン電極231となる電極膜は、金、白金、チタン等の単層膜またはこれらの積層膜とすることができる。ゲート金属膜220の材料としては、アルミニウム、金、チタンまたはタングステン等の金属の一種以上を用いることができる。

[0163] 次に、図10に示したトランジスタを製造する方法の一例について説明する。

[0164] まず、表面にシリコン酸化膜が形成されたシリコン基板(不図示)上に、触媒担体膜204を形成する。ここで、触媒担体膜204は、以下のようにして形成することができる。シリコン基板の表面に、TiN、アルミニウム、酸化アルミニウムがこの順で積層した構造を有する触媒担体材料を形成し、この上にマスクを形成した後、ドライエッチングにより触媒担体材料をパターニングする。なお、触媒担体膜204中のTiNは、基板表面のシリコン酸化膜と、その上のアルミニウムとの間の密着性を向上させる密着膜とし

て用いている。

- [0165] 続いて、触媒担体膜204の上に金属微粒子203を固定する。金属微粒子203の方法は、上述の実施形態に記載の方法を用いて行うことができる。金属微粒子203は、カーボンナノチューブの触媒となる材料から適宜選択することができ、たとえばFcとすることができる。
- [0166] 続いて、金属微粒子203を固定した基板をCVD成膜室に設置し、メタンやアセチレンなどの原料ガスを供給することにより、金属微粒子203からカーボンナノチューブ205を気相成長させる。カーボンナノチューブ205は、基板面内水平方向に伸張する(図10)。単層構造のカーボンナノチューブ205を基板面内水平方向に伸張させるためには、金属微粒子203の材料、成長温度を適切に選択することが重要である。
- [0167] 続いて、カーボンナノチューブ205の上にレジスト膜を形成し、リソグラフィーにより、ソース電極230およびドレイン電極231を設けたい領域に開口部を有するレジストパターンを作製する。そして、このレジストパターンをマスクとして基板全面に電極膜を蒸着させる。そして、リフトオフ法により、レジストを溶解する溶剤にレジストおよびその上に形成された不要な電極膜を除去する。こうして、ソース電極230およびドレイン電極231が形成される。
- [0168] 続いて、ソース電極230とドレイン電極231との間に開口部を有するレジストを形成し、これをマスクとして絶縁膜(不図示)およびゲート金属膜220をこの順で成膜する。その後、レジストを溶解する溶剤を用いて、レジストマスクの剥離処理を行い、レジストおよびその上に形成された不要な絶縁膜およびゲート金属膜220を除去する。
- [0169] 以上の工程により、図10に示す構造のトランジスタが得られる。このトランジスタでは、カーボンナノチューブ205を金属微粒子203から水平方向に成長させることによってソース電極230とドレイン電極231との間を接続している。このため、溶媒に分散したカーボンナノチューブを電極間に配置する方式に比べ、両電極間をより高い確度で接続することができる。また、カーボンナノチューブ205と電極との接触抵抗を比較的低減することができる。
- [0170] なお、本実施形態では、金属微粒子203を固定した後、金属微粒子203に接するソース電極230とドレイン電極231とを設けたが、はじめに電極を形成した後、電極

の表面に金属微粒子203を固定する方式としてもよい。この場合、金属微粒子203形成工程における熱処理により電極材料が劣化しないように材料および熱処理条件を選択することが必要となる。このような方式とする場合、以下の手順で処理を行う。

[0171] まず、ソース電極230およびドレイン電極231を設けたい領域に開口部を有するレジストパターンを作製する。そして、このレジストパターンをマスクとして基板全面に電極膜を蒸着させる。そして、リフトオフ法により、レジストを溶解する溶剤でレジストおよびその上に形成された不要な電極膜を除去する。こうして、ソース電極230およびドレイン電極231が形成される。次に、ソース電極230の上に金属微粒子203を固定する。金属微粒子203の固定方法は、上述の実施形態に記載の方法を用いて行うことができる。金属微粒子203は、カーボンナノチューブの触媒となる材料から適宜選択することができ、たとえばFeとすることができる。その後、上記実施の形態と同様にして、カーボンナノチューブを成長させる。

[0172] 以上、本発明を実施形態に基づき説明した。これらの実施形態は例示であり様々な変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

[0173] 以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0174] (実施例1)

本実施例では、第一の実施形態に記載の方法(図1〜図5)により、金属微粒子付着基板を作製し、これを用いて基板上にカーボンナノチューブを成長させた。基板101として、酸化シリコン基板を用いた。レジスト膜102の形成に用いるレジスト組成物として、モノクロロベンゼンに対して、メチルアセトキシカリックスアレンを1.0重量%、フェロセンを0.01重量%溶解させたものを用意した。

[0175] このレジスト溶液を、酸化シリコン基板に滴下、4000回転/分でスピコートし、さらに乾燥窒素雰囲気中で120℃に加熱、1時間保持した。その結果、約20nm厚のレジスト膜102が得られた。

[0176] 続いて、基板101上のレジスト膜102に対し、電子線露光によるパターニングを行った。本実施例では、50keVに加速した電子ビームを用いた。続いて、基板101を

キシレンまたはアセトンに30秒間浸漬し、現像を行った。適正露光量にて電子線露光を行ったところ、電子線照射部分に図2に模式的に示したようなレジストパターン103を形成することができた。ドットパターンの最小サイズは約10nmであった。これは現在工業的に利用できる微細加工技術では、ほぼ最小の加工サイズである。

[0177] 続いて、レジストパターン付き基板を、 10^{-4} Pa以下の真空中で、700℃で一時間熱処理したところ、図3に模式的に示したようなレジストパターン103中に、鉄原子同士が凝集してできた微粒子104と、鉄をほとんど含まないグラファイト化した領域105が生じた(図4)。加熱温度は、400℃から800℃程度に設定することができる。

[0178] さらに、得られた基板101の表面に2分間の酸素プラズマ処理を施すことによって、レジストパターン103に含まれる炭素系樹脂が除去され、基板上に一つの金属微粒子106が残った(図1)。基板101をSEM観察した結果、基板101上には数nmの粒子径を有し、鉄と思われる微粒子が付着していた。

[0179] その後、金属微粒子106の付着した基板101について、熱分解メタンガスフロー中、800℃でカーボンナノチューブ成長を行った。その結果、鉄微粒子触媒を基点として成長したカーボンナノチューブ107を確認することができた(図5)。カーボンナノチューブ107は、多層または単層であり、その外径は金属微粒子106の粒子径と同程度の大きさであった。また、およそ金属微粒子の径を2nm以下とすることで、効率良く単相ナノチューブを得ることができる。

[0180] また、レジストパターンに加熱処理と酸素プラズマ処理の両方もしくはいずれかを施さない場合についても検討を行ったところ、これらの場合にも、複数の鉄微粒子触媒を基点として成長する多層および単層カーボンナノチューブを確認することができた。

[0181] (実施例2)

本実施例では、第七の実施形態に記載のFIB-CVD法により、基板上へのカーボンナノチューブ成長用触媒のパターニングを行った。

[0182] 金属化合物として、鉄メタロセンであるフェロセンを用いた。まず、集束イオンビームを照射できる真空装置中の試料ホルダに基板を配置した。基板として、酸化膜付きSi基板を用いた。

- [0183] 固体フェロセンを65℃に加熱し、気化したガスをノズルを通して直接基板120表面に吹きつけ、30keV加速のGa⁺集束イオンビームを同じ領域に照射した。フェロセンガスの真空装置中での分圧は、およそ 10^{-3} Paとした。また、照射するイオン電流量は、1pAとし、フェロセンガス雰囲気中の基板上に30秒間照射したところ、径100nm、高さ1.5 μ mの柱状の堆積物が形成する。
- [0184] この堆積物はフェロセンの分解生成物であり、アモルファス状炭素中に鉄原子がほぼ一様に分散していた。鉄の含有量は組成比で10%程度であり、鉄原子からなる微粒子は形成されていなかった。
- [0185] そして、堆積物を有する基板を600℃で熱処理したところ、約10nm程度の鉄微粒子が析出した。
- [0186] この鉄含有堆積物付き基板を用いて、直接800℃の熱分解メタンガスフローによるカーボンナノチューブ成長を行った結果、鉄微粒子触媒を基点として成長する多層および単層カーボンナノチューブを確認することができた。

請求の範囲

- [1] 基板上に、樹脂成分および金属含有粒子を含むレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜中の前記樹脂成分を除去するとともに、前記金属含有粒子を構成する金属元素からなる金属粒子を前記基板上に固定させる工程と、を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [2] 請求の範囲第1項に記載の金属粒子の固定方法において、前記金属含有粒子が金属化合物であることを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [3] 請求の範囲第2項に記載の金属粒子の固定方法において、レジスト膜を形成する前記工程の後、前記樹脂成分の除去および前記金属粒子の固定を行う工程の前に、前記レジスト膜を不活性ガス雰囲気中または真空中で300℃以上1200℃以下に加熱する工程をさらに含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [4] 請求の範囲第1項乃至第3項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、前記樹脂成分の除去および前記金属粒子の固定を行う工程は、前記レジスト膜をプラズマ雰囲気中に曝す工程を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [5] 請求の範囲第1項乃至第4項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、前記樹脂成分の除去および前記金属粒子の固定を行う工程は、酸素雰囲気中で300℃以上1200℃以下に加熱する工程を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [6] 請求の範囲第1項乃至第5項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、前記レジスト膜がネガ型レジスト膜であることを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [7] 請求の範囲第1項乃至第6項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、前記レジスト膜を、前記金属粒子を固定させようとする領域を覆うように形成し、前記レジスト膜中の前記金属含有粒子を凝集させて、前記領域に前記金属粒子を固定させることを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [8] 請求の範囲第1項乃至第7項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、前記金属粒子を固定させた後、さらに、前記金属粒子に接して電極を設ける工程を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。

- [9] 請求の範囲第1項乃至第7項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、前記基板の表面に電極が設けられ、金属粒子を固定させる前記工程は、前記レジスト膜中の金属含有粒子を凝集させて、前記電極の表面に前記金属粒子を固定させることを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [10] 請求の範囲第7項または第9項に記載の金属粒子の固定方法において、1個の前記金属粒子を固定することを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [11] 請求の範囲第1項乃至第10項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、レジスト膜を形成する前記工程の前に、前記基板上に拡散防止膜を形成する工程を含み、金属粒子を前記基板上に固定させる前記工程は、前記拡散防止膜上に前記金属粒子を固定する工程を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [12] 基板上に、有機金属分子を含む有機分子ガス雰囲気中で、荷電粒子ビームを照射し、該荷電粒子ビームが照射される領域に、金属成分を含む有機分子ガスの分解生成物を堆積させ、前記金属成分を含むパターンを形成する工程と、前記パターン中の有機成分を除去するとともに、前記金属成分からなる金属粒子を前記基板上に固定させる工程と、を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [13] 請求の範囲第12項に記載の金属粒子の固定方法において、金属成分を含むパターンを形成する前記工程の後、金属粒子を基板上に固定させる前記工程の前に、前記パターンを不活性ガス雰囲気中または真空中で300℃以上1200℃以下に加熱する工程をさらに含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [14] 請求の範囲第12項または第13項に記載の金属微粒子の固定方法において、パターン中の有機成分を除去するとともに金属粒子の固定を行う前記工程は、前記パターンをプラズマ雰囲気中に曝す工程を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [15] 請求の範囲第12項乃至第14項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、パターン中の有機成分を除去するとともに金属粒子の固定を行う前記工程は、前記パターンを酸素雰囲気中で300℃以上1200℃以下に加熱する工程を含むことを

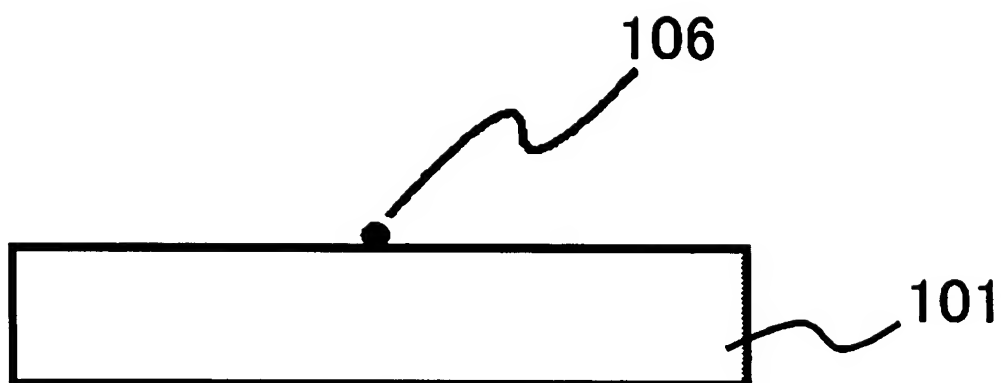
特徴とする金属粒子の固定方法。

- [16] 請求の範囲第12項乃至第15項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、
- 、
- 前記パターンを、前記金属粒子を固定させようとする領域を覆うように形成し、
- 前記パターン中の前記金属含有粒子を凝集させて、前記領域に前記金属粒子を固定させることを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [17] 請求の範囲第12項乃至第16項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、
- 、
- 前記金属粒子を固定させた後、さらに、前記金属粒子に接して電極を設ける工程を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [18] 請求の範囲第12項乃至第16項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、
- 、
- 前記基板の表面に電極が設けられ、
- 金属粒子を固定させる前記工程は、前記レジスト膜中の金属含有粒子を凝集させて、前記電極の表面に前記金属粒子を固定させることを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [19] 請求の範囲第16項または第18項に記載の金属粒子の固定方法において、1個の前記金属粒子を固定することを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [20] 請求の範囲第1項乃至第19項いずれかに記載の金属粒子の固定方法を含むことを特徴とする金属粒子含有基板の製造方法。
- [21] 表面にカーボンナノチューブを含む基板の製造方法であって、
- 基板上に金属粒子を固定する工程と、
- 前記金属粒子を触媒として気相成長法によりカーボンナノチューブを成長させる工程と、
- を含み、
- 請求の範囲第1項乃至第19項いずれかに記載の金属粒子の固定方法により、前記金属粒子を固定する工程を実施することを特徴とするカーボンナノチューブ含有基板の製造方法。

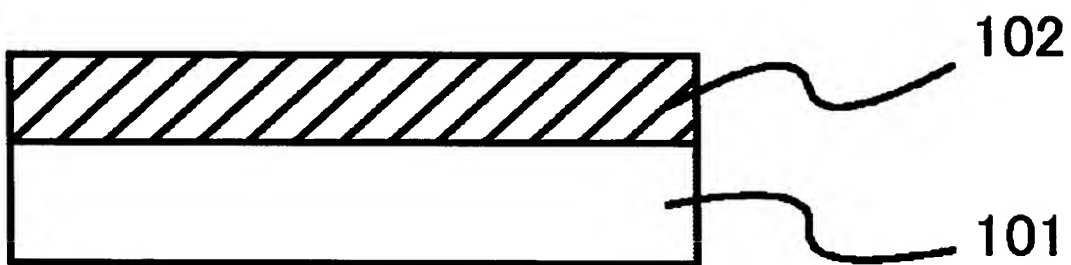
- [22] 表面にカーボンナノチューブを含む基板の製造方法であって、
基板上に金属粒子を固定する工程と、
前記金属粒子を覆うようにアモルファス炭素樹脂を配置する工程と、
前記アモルファス炭素樹脂が配置された前記基板を加熱し、前記アモルファス炭素樹脂中で前記金属粒子を移動させ、前記金属粒子が移動した軌跡となる領域にカーボンナノチューブを成長させる工程と、
を含み、
請求の範囲第1項乃至第19項いずれかに記載の金属粒子の固定方法により、前記金属粒子を固定する工程を実施することを特徴とするカーボンナノチューブ含有基板の製造方法。
- [23] 表面に半導体結晶性ロッドを含む基板の製造方法であって、
基板上に金属粒子を固定する工程と、
前記金属粒子を触媒として気相成長法により半導体の結晶性ロッドを成長させる工程と、
を含み、
請求の範囲第1項乃至第19項いずれかに記載の金属粒子の固定方法により、前記金属粒子を固定する工程を実施することを特徴とする半導体結晶性ロッド含有基板の製造方法。

1/7

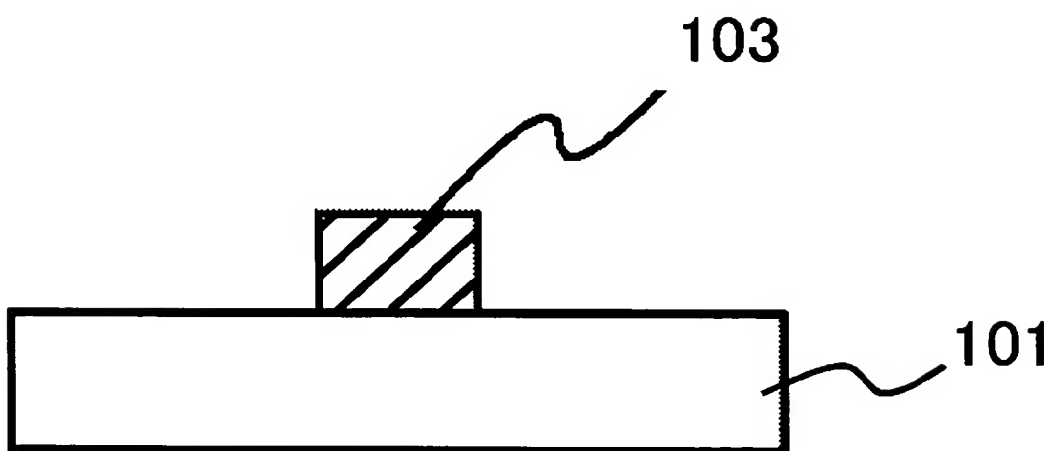
[図1]



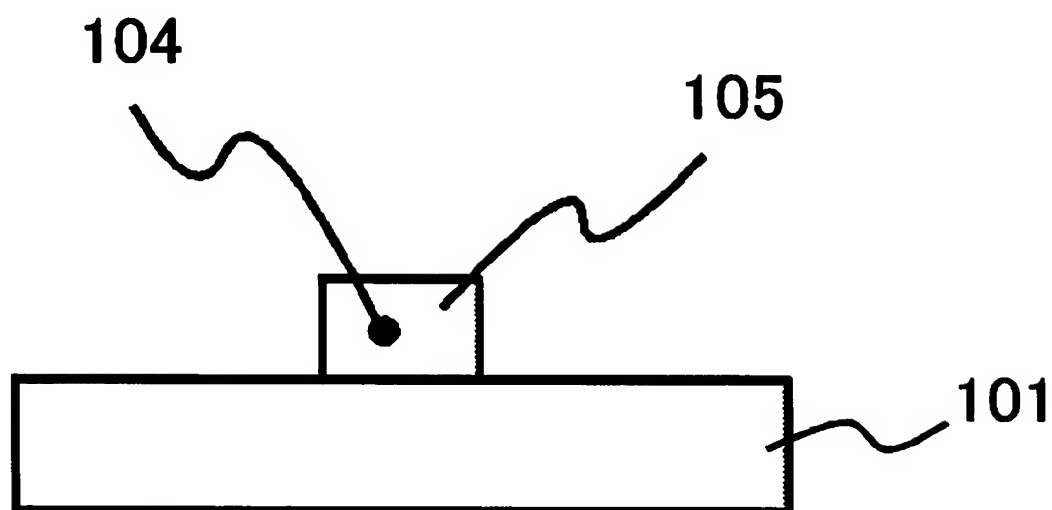
[図2]



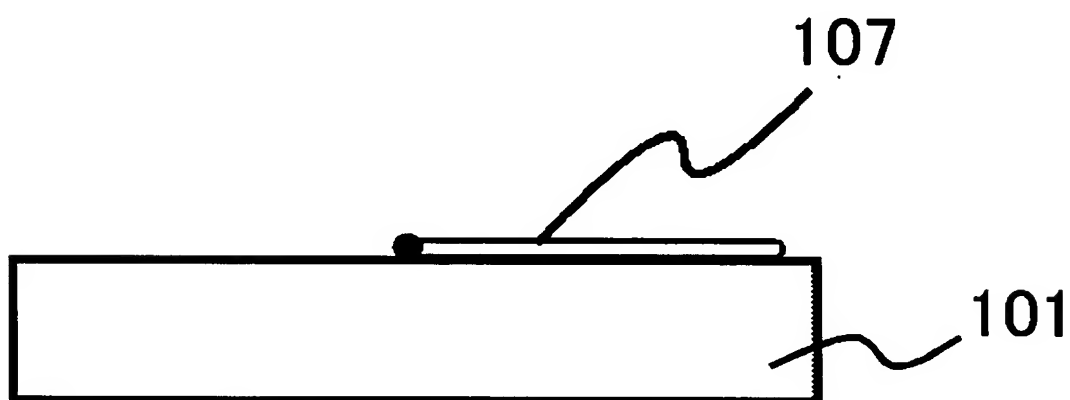
[図3]



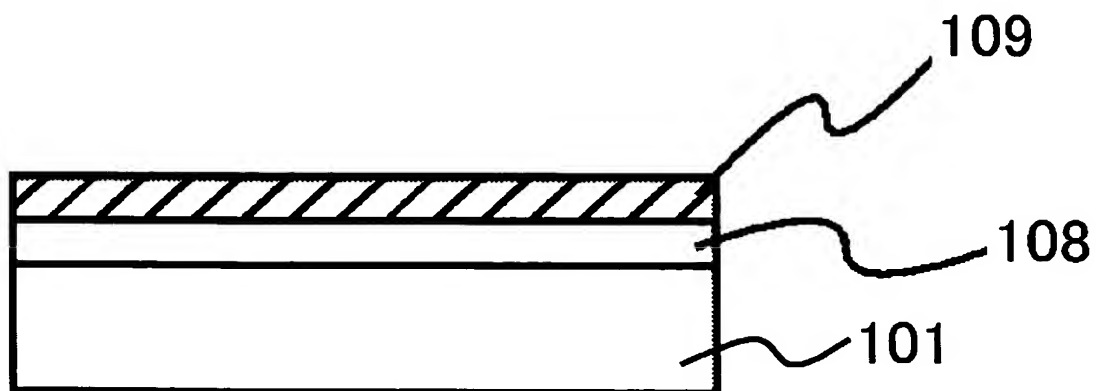
[図4]



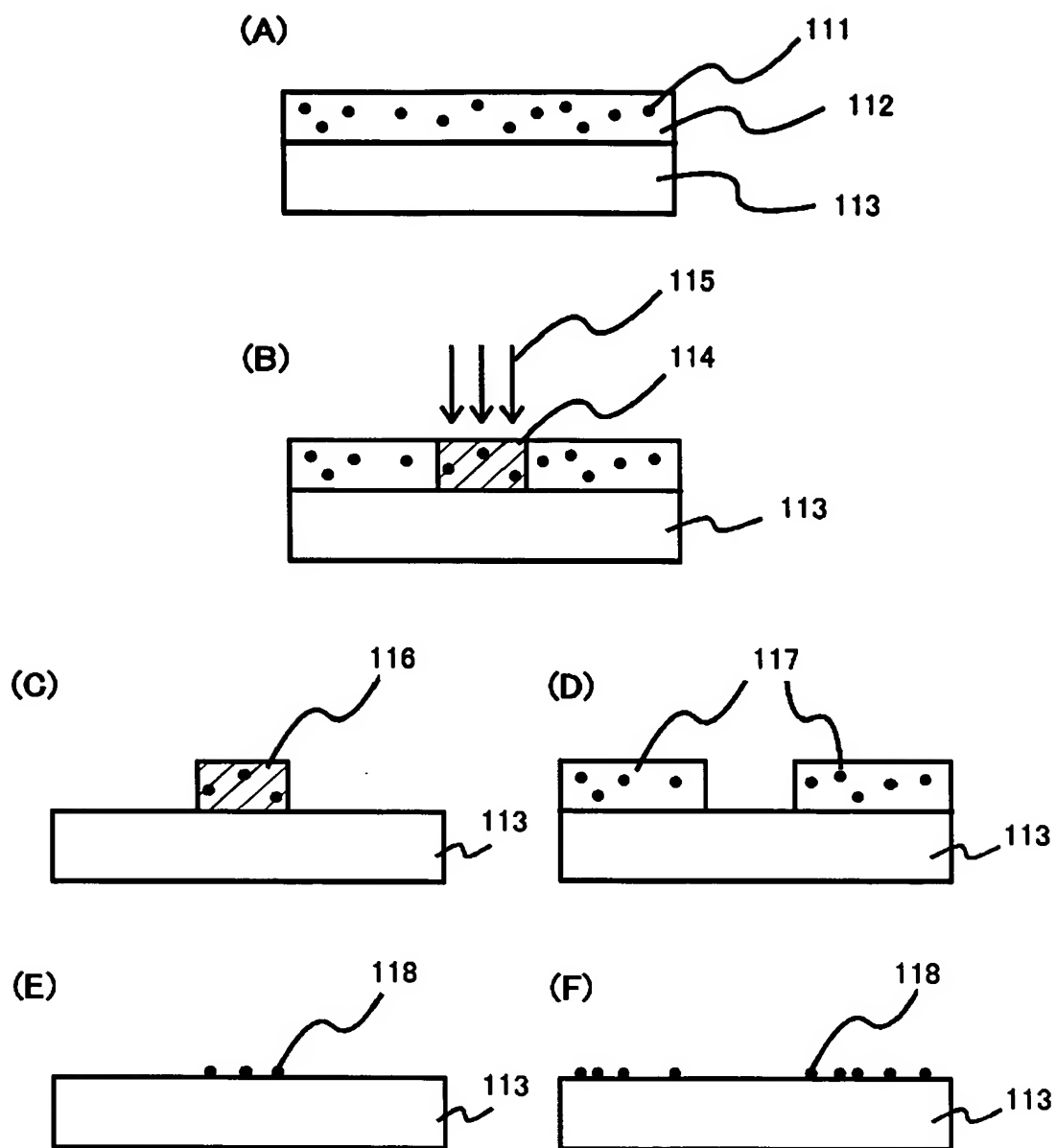
[図5]



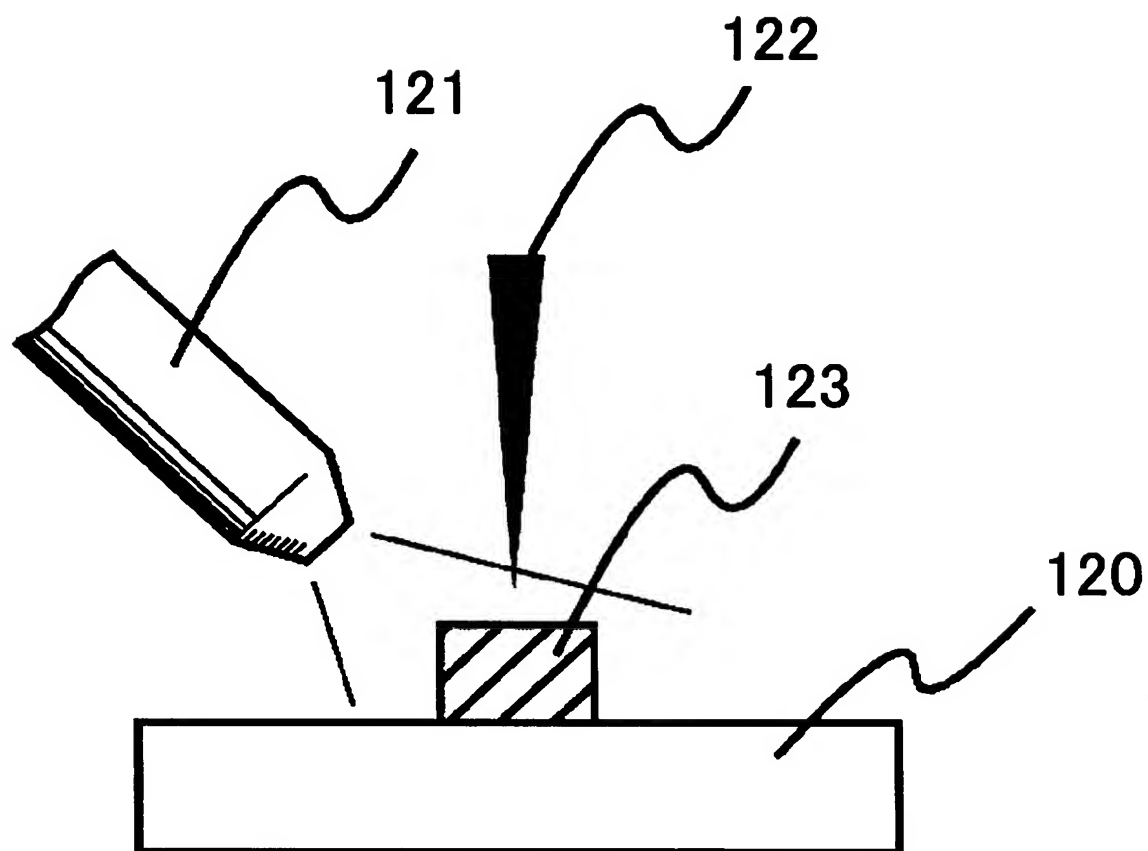
[図6]



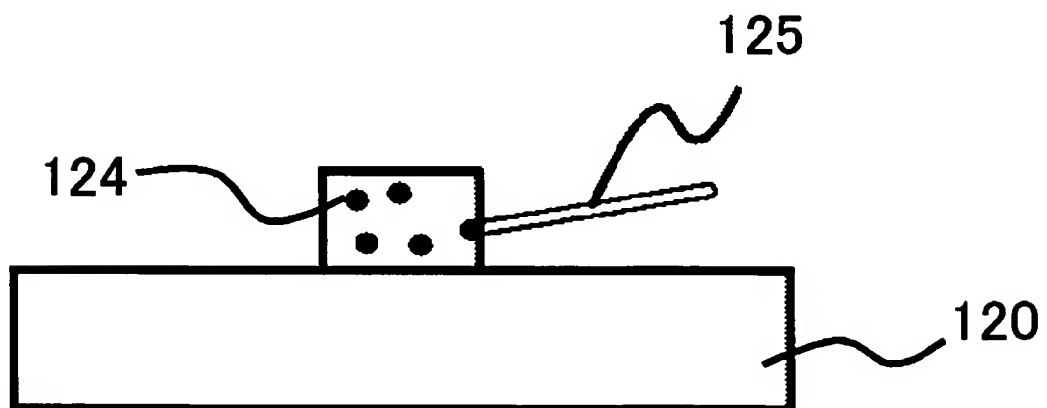
[図7]



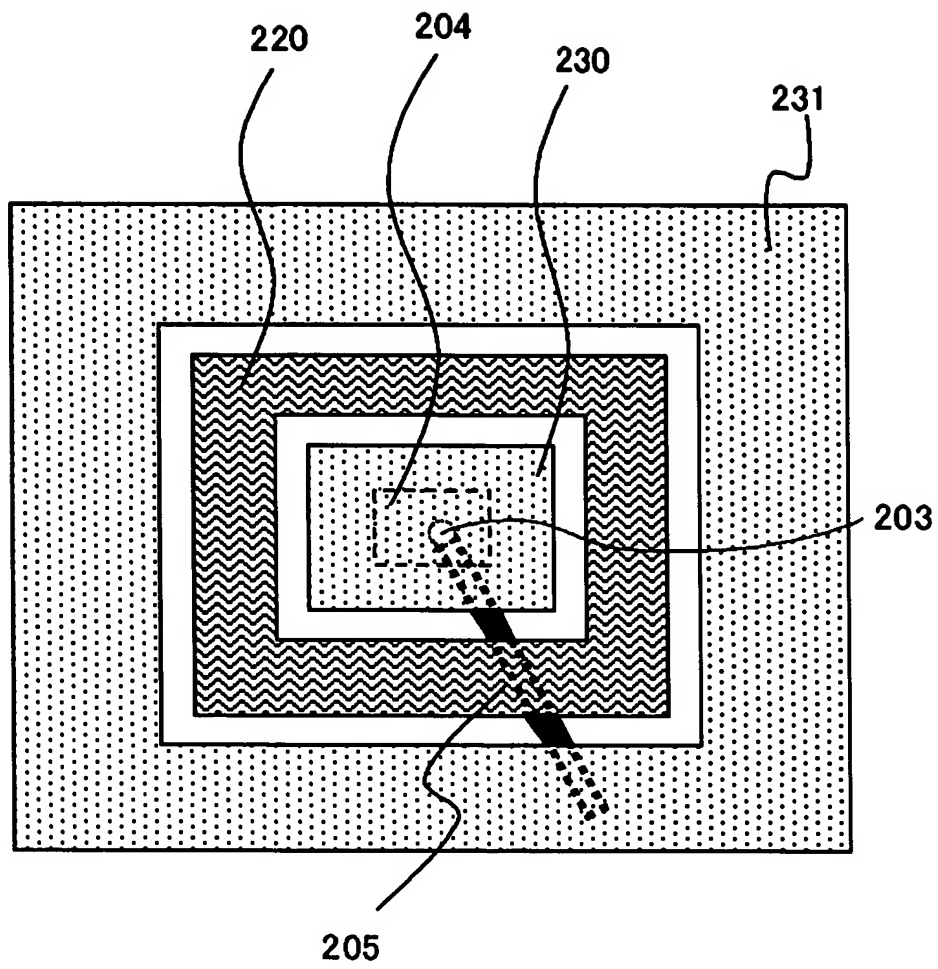
[図8]



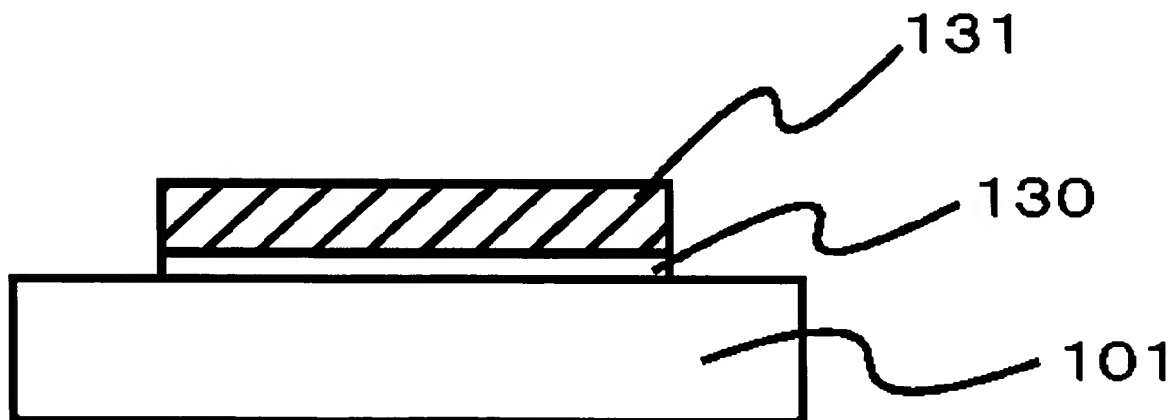
[図9]



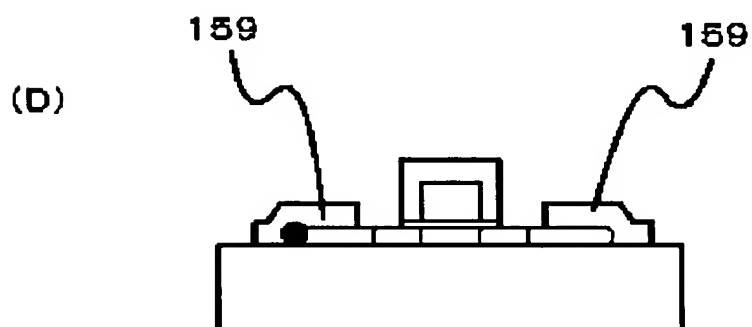
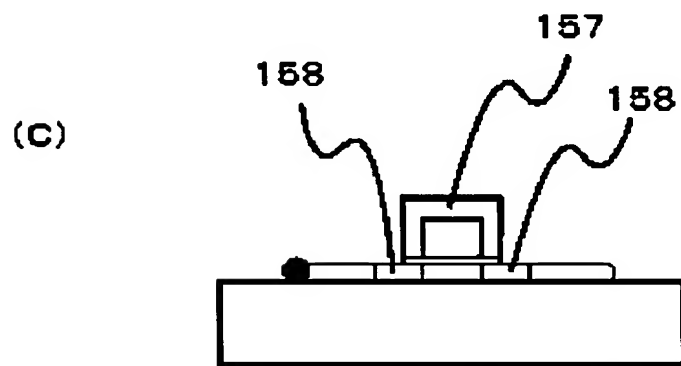
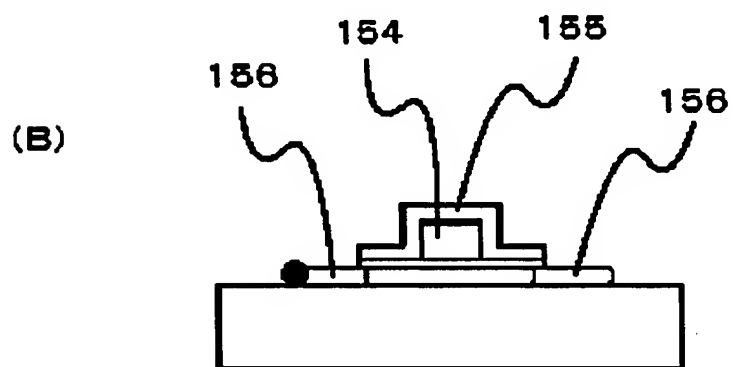
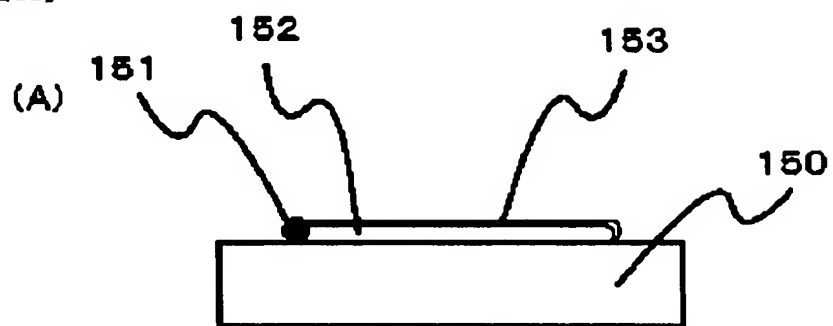
[図10]



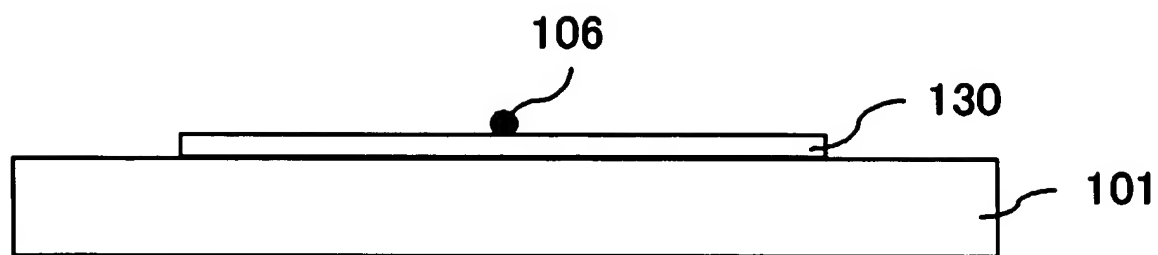
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B82B3/00, C01B31/02, G03F7/004, 7/40, H01L21/285, 21/288, 21/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B82B1/00-3/00, C01B31/02, H01L21/285, B01J13/00, 19/00, 37/00, C23C16/00-16/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-285335 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)), 03 October, 2002 (03.10.02), Full text; particularly, Par. Nos. [0014], [0026], [0038], [0045] (Family: none)	1-11, 20 21-23
A	JP 11-139815 A (Canon Inc.), 25 May, 1999 (25.05.99), Full text; particularly, Par. No. [0050] (Family: none)	3, 7, 13, 16
A	JP 2002-139467 A (Mitsubishi Electric Corp.), 17 May, 2002 (17.05.02), Full text (Family: none)	12-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
27 October, 2004 (27.10.04)

Date of mailing of the international search report
16 November, 2004 (16.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010301

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-158093 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 30 May, 2003 (30.05.03), Full text; particularly, Par. Nos. [0014], [0015] (Family: none)	21
Y	JP 2002-029717 A (Hitachi, Ltd.), 29 January, 2002 (29.01.02), Full text; particularly, Par. Nos. [0009], [0021] (Family: none)	22
A	N.I. Maksimova et al., "Preparation of nanoscale thin-walled carbon tubules from a polyethylene precursor", CARBON, 1999, Vol.37, No.10, pages 1657 to 1661; full text	22
Y	JP 10-167893 A (Sony Corp.), 23 June, 1998 (23.06.98), Full text & EP 838865 A2 & US 5976957 A	23

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/010301

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B82B3/00, C01B31/02, G03F7/004, 7/40,
H01L21/285, 21/288, 21/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B82B1/00-3/00, C01B31/02, H01L21/285,
B01J13/00, 19/00, 37/00, C23C16/00-16/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-285335 A (独立行政法人産業技術総合研究所), 2002. 10. 03, 全文 (特に[0014], [0026], [0038], [0045]), (ファミリーなし)	1-11, 20
Y		21-23
A	JP 11-139815 A (キヤノン株式会社), 1999. 05. 25, 全文 (特に[0050]), (ファミリーなし)	3, 7, 13, 16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 10. 2004

国際調査報告の発送日

16.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 秀樹

2M

3154

電話番号 03-3581-1101 内線 6480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-139467 A (三菱電機株式会社), 2002. 05. 17, 全文, (ファミリーなし)	12-19
Y	JP 2003-158093 A (日本電信電話株式会社), 2003. 05. 30, 全文 (特に[0014], [0015]), (ファミリーなし)	21
Y	JP 2002-029717 A (株式会社日立製作所), 2002. 01. 29, 全文 (特に[0009], [0021]), (ファミリーなし)	22
A	N. I. Maksimova et al. "Preparation of nanoscale thin-walled carbon tubules from a polyethylene precursor" CARBON, 1999, Vol. 37, No. 10, p. 1657-1661, 全文	22
Y	JP 10-167893 A (ソニー株式会社), 1998. 06. 23, 全文, & EP 838865 A2 & US 5976957 A	23

補正書の請求の範囲

[2005年1月14日(14.01.05)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1及び2は取り下げられた；出願当初の請求の範囲3-11、15及び19-23は補正された；新しい請求の範囲24-33が加えられた；他の請求の範囲は変更なし。(8頁)]

- [1] (削除)
- [2] (削除)
- [3] (補正後) 基板上に、樹脂成分および金属含有粒子を含むレジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜中の前記樹脂成分を除去するとともに、前記金属含有粒子を構成する金属元素からなる金属粒子を前記基板上に固定させる工程と、
を含み、
前記金属含有粒子が金属化合物であって、
レジスト膜を形成する前記工程の後、前記樹脂成分の除去および前記金属粒子の固定を行う工程の前に、前記レジスト膜を不活性ガス雰囲気中または真空中で300℃以上1200℃以下に加熱する工程をさらに含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [4] (補正後) 請求の範囲第3項に記載の金属粒子の固定方法において、前記樹脂成分の除去および前記金属粒子の固定を行う工程は、前記レジスト膜をプラズマ雰囲気中に曝す工程を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [5] (補正後) 請求の範囲第3項または第4項に記載の金属粒子の固定方法において、前記樹脂成分の除去および前記金属粒子の固定を行う工程は、酸素雰囲気中で300℃以上1200℃以下に加熱する工程を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [6] (補正後) 請求の範囲第3項乃至第5項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、前記レジスト膜がネガ型レジスト膜であることを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [7] (補正後) 請求の範囲第3項乃至第6項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、
前記レジスト膜を、前記金属粒子を固定させようとする領域を覆うように形成し、前記レジスト膜中の前記金属含有粒子を凝集させて、前記領域に前記金属粒子を固定させることを特徴とする金属粒子の固定方法。

補正された用紙(条約第19条)

- [8] (補正後) 請求の範囲第3項乃至第7項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、前記金属粒子を固定させた後、さらに、前記金属粒子に接して電極を設ける工程を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。

- [9] (補正後) 請求の範囲第3項乃至第7項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、
前記基板の表面に電極が設けられ、
金属粒子を固定させる前記工程は、前記レジスト膜中の金属含有粒子を凝集させて、
前記電極の表面に前記金属粒子を固定させることを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [10] (補正後) 請求の範囲第7項または第9項に記載の金属粒子の固定方法において、
独立したパターンあたり1個の前記金属粒子を固定することを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [11] (補正後) 請求の範囲第3項乃至第10項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、
レジスト膜を形成する前記工程の前に、前記基板上に拡散防止膜を形成する工程を含み、
金属粒子を前記基板上に固定させる前記工程は、前記拡散防止膜上に前記金属粒子を固定する工程を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [12] 基板上に、有機金属分子を含む有機分子ガス雰囲気中で、荷電粒子ビームを照射し、該荷電粒子ビームが照射される領域に、金属成分を含む有機分子ガスの分解生成物を堆積させ、前記金属成分を含むパターンを形成する工程と、
前記パターン中の有機成分を除去するとともに、前記金属成分からなる金属粒子を前記基板上に固定させる工程と、
を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [13] 請求の範囲第12項に記載の金属粒子の固定方法において、金属成分を含むパターンを形成する前記工程の後、金属粒子を基板上に固定させる前記工程の前に、前記パターンを不活性ガス雰囲気中または真空中で300℃以上1200℃以下に加熱する工程をさらに含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [14] 請求の範囲第12項または第13項に記載の金属微粒子の固定方法において、パターン中の有機成分を除去するとともに金属粒子の固定を行う前記工程は、前記パターンをプラズマ雰囲気に曝す工程を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。

- [15] (補正後) 請求の範囲第12項または第13項に記載の金属粒子の固定方法において、パターン中の有機成分を除去するとともに金属粒子の固定を行う前記工程は、前記パターンを酸素雰囲気中で300℃以上1200℃以下に加熱する工程を含むことを

特徴とする金属粒子の固定方法。

- [16] 請求の範囲第 1 2 項乃至第 1 5 項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、
前記パターンを、前記金属粒子を固定させようとする領域を覆うように形成し、
前記パターン中の前記金属含有粒子を凝集させて、前記領域に前記金属粒子を
固定させることを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [17] 請求の範囲第 1 2 項乃至第 1 6 項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、
前記金属粒子を固定させた後、さらに、前記金属粒子に接して電極を設ける工程
を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [18] 請求の範囲第 1 2 項乃至第 1 6 項いずれかに記載の金属粒子の固定方法において、
前記基板の表面に電極が設けられ、
金属粒子を固定させる前記工程は、前記レジスト膜中の金属含有粒子を凝集させ
て、前記電極の表面に前記金属粒子を固定させることを特徴とする金属粒子の固定
方法。
- [19] (補正後) 請求の範囲第 1 6 項または第 1 8 項に記載の金属粒子の固定方法にお
いて、前記パターンあたり 1 個の前記金属粒子を固定することを特徴とする金属粒
子の固定方法。
- [20] (補正後) 請求の範囲第 3 項乃至第 1 9 項いずれかに記載の金属粒子の固定方法
を含むことを特徴とする金属粒子含有基板の製造方法。
- [21] (補正後) 表面にカーボンナノチューブを含む基板の製造方法であって、
基板上に金属粒子を固定する工程と、
前記金属粒子を触媒として気相成長法によりカーボンナノチューブを成長させる
工程と、
を含み、
請求の範囲第 3 項乃至第 1 9 項いずれかに記載の金属粒子の固定方法により、前
記金属粒子を固定する工程を実施することを特徴とするカーボンナノチューブ含
有基板の製造方法。

- [22] (補正後) 表面にカーボンナノチューブを含む基板の製造方法であって、
基板上に金属粒子を固定する工程と、
前記金属粒子を覆うようにアモルファス炭素樹脂を配置する工程と、
前記アモルファス炭素樹脂が配置された前記基板を加熱し、前記アモルファス炭素樹脂中で前記金属粒子を移動させ、前記金属粒子が移動した軌跡となる領域にカーボンナノチューブを成長させる工程と、
を含み、
請求の範囲第3項乃至第19項いずれかに記載の金属粒子の固定方法により、前記金属粒子を固定する工程を実施することを特徴とするカーボンナノチューブ含有基板の製造方法。
- [23] (補正後) 表面に半導体結晶性ロッドを含む基板の製造方法であって、
基板上に金属粒子を固定する工程と、
前記金属粒子を触媒として気相成長法により半導体の結晶性ロッドを成長させる工程と、
を含み、
請求の範囲第3項乃至第19項いずれかに記載の金属粒子の固定方法により、前記金属粒子を固定する工程を実施することを特徴とする半導体結晶性ロッド含有基板の製造方法。
- [24] (追加) 請求の範囲第3項に記載の金属粒子の固定方法において、レジスト膜を加熱する前記工程は、前記レジスト膜を不活性ガス雰囲気中または真空中で400℃以上800℃以下に加熱する工程を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [25] (追加) 請求の範囲第3項または第24項に記載の金属粒子の固定方法において、レジスト膜を加熱する前記工程は、前記レジスト膜を真空中で加熱する工程を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [26] (追加) 請求の範囲第10項に記載の金属粒子の固定方法において、前記レジスト膜中の金属元素の濃度を調節することにより、前記1個の金属粒子の粒子径を制御することを特徴とする金属粒子の固定方法。

- [27] (追加) 請求の範囲第19項に記載の金属粒子の固定方法において、
前記パターン中の金属元素の濃度を調節することにより、前記1個の金属粒子の粒子径を制御することを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [28] (追加) 請求の範囲第26項に記載の金属粒子の固定方法において、
レジスト膜を形成する前記工程は、所定の体積の前記レジスト膜を前記基板上に残存させる工程を含み、
前記レジスト膜の前記体積と、前記レジスト膜中の金属元素の濃度とを調節することにより、前記1個の金属粒子の粒子径を制御することを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [29] (追加) 請求の範囲第27項に記載の金属粒子の固定方法において、
パターンを形成する前記工程は、所定の体積の前記パターンを前記基板上に体積させる工程を含み、
前記パターンの前記体積と、前記パターン中の金属元素の濃度とを調節することにより、前記1個の金属粒子の粒子径を制御することを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [30] (追加) 請求の範囲第3項に記載の金属粒子の固定方法において、
レジスト膜を形成する前記工程は、
前記金属含有粒子を含まない第一のレジスト膜を形成する工程と、
第一のレジスト膜を形成する前記工程の後、前記金属含有粒子を含む第二の膜を形成する工程と、
を含むことを特徴とする金属粒子の固定方法。
- [31] (追加) 表面にカーボンナノチューブを含む基板の製造方法であって、
基板上に金属粒子を固定する工程と、
前記金属粒子を触媒として気相成長法によりカーボンナノチューブを成長させる工程と、
を含み、
請求の範囲第26項乃至第29項いずれかに記載の金属粒子の固定方法により、
前記金属粒子を固定する工程を実施することを特徴とするカーボンナノチューブ

含有基板の製造方法。

- [32] (追加) 請求の範囲第 2 2 項に記載のカーボンナノチューブ含有基板の製造方法において、

アモルファス炭素樹脂を配置する前記工程は、前記基板上に、所定の形状のアモルファス炭素樹脂パターンを形成する工程を含み、

カーボンナノチューブを成長させる前記工程は、前記アモルファス炭素樹脂パターン中で前記金属粒子を移動させ、前記カーボンナノチューブを成長させてグラファイトパターンを形成する工程を含むことを特徴とするカーボンナノチューブ含有基板の製造方法。

- [33] (追加) 表面に半導体結晶性ロッドを含む基板の製造方法であって、

基板上に金属粒子を固定する工程と、

前記金属粒子を触媒として気相成長法により半導体の結晶性ロッドを成長させる工程と、

を含み、

請求の範囲第 2 6 項乃至第 2 9 項いずれかに記載の金属粒子の固定方法により、前記金属粒子を固定する工程を実施することを特徴とする半導体結晶性ロッド含有基板の製造方法。